

**This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

REMARKS

Claims 25-29 and 32-45 have been objected to under 37 CFR 1.75(c) as being in improper dependent form. The claims as amended are believed to comply with 37 CFR 1.75(c).

Claims 24-45 have been objected to as having informalities. The claims as amended are believed to have corrected the informalities.

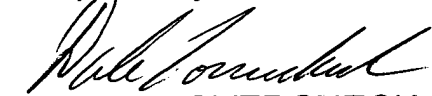
Claims 24, 30 and 31 have been rejected under 35 USC 102 as being anticipated by Engelbrecht et al citing column 2, line 45 through the top of column 3. Engelbrecht et al at column 2, line 45 through the top of column 3 references DE 2711234: (Appendix A); DE 3150285: (Appendix B); US 3997504: (Appendix C); EP 0058483: (Appendix D) and DE 3048410: (Appendix E). Engelbrecht et al do not disclose the compounds claimed in the above captioned patent application. The compounds disclosed by DE 2711234: (Appendix A); EP 0058483: (Appendix D); and DE 3048410: (Appendix E) do not have a macromonomer having at least one terminal double bond with at least one derivative of an inorganic or organic acid whereby pendant groups are introduced exhibiting at least one acid moiety selected from the group of consisting of -COOH, -PO₃H₂, -SO₃H, -BO₂ and salts thereof, as is required by the claims of the above captioned patent application. The compounds disclosed by DE 3150285: (Appendix B), and

US 3997504: (Appendix C) do not have a double bond at two ends as is required by the claims of the above captioned patent application.

Claims 24-45 have been rejected for obviousness type double patenting over US patent 6,369,164. The enclosed terminal disclaimer is believed to obviate the obviousness type double patenting over US patent 6,369,164.

The claims correspond to the claims of corresponding European patent EP 0799016 B1 (Appendix F), and are believed to be allowable herein. Such action is respectfully requested.

Respectfully submitted,



DALE R. LOVERCHECK
Patent Attorney Reg. No. 28638
November 20, 2003
Address of signer:
DENTSPLY INTERNATIONAL INC.
570 West College Avenue
York, PA 18405-0872
(717) 849-4472

APPENDIX A

DIALOG patent family search and corresponding U.S. patent(s).

1/39/1

DIALOG(R) File 345:Inpadoc/Fam.& Legal Stat

(c) 2003 EPO. All rts. reserv.

2199408

Basic Patent (No,Kind,Date): JP 52113089 A2 770921 <No. of Patents: 015>

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applic No	Kind	Date
DE 2711234	A1	770929	DE 2711234	A	770315
DE 2711234	B2	810507	DE 2711234	A	770315
DE 2711234	C3	880707	DE 2711234	A	770315
FR 2344281	A1	771014	FR 778015	A	770317
FR 2344281	B1	810116	FR 778015	A	770317
GB 1569021	A	800611	GB 7710480	A	770311
JP 52113089	A2	770921	JP 7630045	A	760317 (BASIC)
JP 53067740	A2	780616	JP 76143807	A	761129
JP 53069494	A2	780620	JP 76145049	A	761130
JP 80002235	B4	800118	JP 76145049	A	761130
JP 80005790	B4	800209	JP 76143807	A	761129
JP 80030768	B4	800813	JP 7630045	A	760317
US 4259075	A	810331	US 78048	A	790924
US 4259117	A	810331	US 936759	A	780825
US 4368043	A	830111	US 149770	A	800514

Priority Data (No,Kind,Date):

JP 7630045 A 760317
JP 76143807 A 761129
JP 76145049 A 761130
US 936759 A3 780825
US 778734 A1 770317

PATENT FAMILY:

GERMANY (DE)

Patent (No,Kind,Date): DE 2711234 A1 770929

KLEBEMITTEL (German)

Patent Assignee: KURARAY CO

Author (Inventor): YAMAUCHI JUNICHI (JP); MASUHARA EIICHI (JP);
NAKABAYASHI NOBUO (JP); SHIBATANI KYOICHIRO (JP); WADA TOORU (JP)

Priority (No,Kind,Date): JP 7630045 A 760317; JP 76143807 A
761129; JP 76145049 A 761130

Applic (No,Kind,Date): DE 2711234 A 770315

IPC: * C09J-003/14

CA Abstract No: ; 88(02)007867P

Derwent WPI Acc No: ; C 77-71019Y

Language of Document: German

Patent (No,Kind,Date): DE 2711234 B2 810507

KLEBEMITTEL FUER ZAEHNE UND ZAHNMATERIAL (German)

Patent Assignee: KURARAY CO (JP)

Author (Inventor): YAMAUCHI JUNICHI (JP); MASUHARA EIICHI (JP);
NAKABAYASHI NOBUO (JP); SHIBATANI KYOICHIRO (JP); WADA TOORU (JP)

Priority (No,Kind,Date): JP 7630045 A 760317; JP 76143807 A
761129; JP 76145049 A 761130

Applic (No,Kind,Date): DE 2711234 A 770315

IPC: * C09J-003/00; A61K-006/00

Language of Document: German

Patent (No,Kind,Date): DE 2711234 C3 880707

VERWENDUNG EINER PHOSPHORSAEURE- UND/ODER PHOSPHONSAEUREESTERVERBINDUNG
ZUR HERSTELLUNG VON KLEBEMITTELN FUER ZAEHNE UND ZAHNMATERIAL
(German)

Patent Assignee: KURARAY CO (JP)

Author (Inventor): YAMAUCHI JUNICHI (JP); MASUHARA EIICHI (JP);
NAKABAYASHI NOBUO (JP); SHIBATANI KYOICHIRO (JP); WADA TOORU (JP)

Priority (No,Kind,Date): JP 7630045 A 760317; JP 76143807 A
761129; JP 76145049 A 761130

Applic (No,Kind,Date): DE 2711234 A 770315
IPC: * C09J-003/00; A61K-006/00
CA Abstract No: * 88(02)007867P; 89(18)152750V
Derwent WPI Acc No: * C 77-71019Y
JAPIO Reference No: * 020105C001910
Language of Document: German

GERMANY (DE)

Legal Status (No,Type,Date,Code,Text):

DE 2711234	P	760317	DE AA	PRIORITY (PATENT APPLICATION) (PRIORITAET (PATENTANMELDUNG))
			JP 7630045	A 760317
DE 2711234	P	761129	DE AA	PRIORITY (PATENT APPLICATION) (PRIORITAET (PATENTANMELDUNG))
			JP 76143807	A 761129
DE 2711234	P	761130	DE AA	PRIORITY (PATENT APPLICATION) (PRIORITAET (PATENTANMELDUNG))
			JP 76145049	A 761130
DE 2711234	P	770315	DE AE	DOMESTIC APPLICATION (PATENT APPLICATION) (INLANDSANMELDUNG (PATENTANMELDUNG))
			DE 2711234	A 770315
DE 2711234	P	770929	DE A1	LAYING OPEN FOR PUBLIC INSPECTION (OFFENLEGUNG)
DE 2711234	P	790104	DE OD	REQUEST FOR EXAMINATION (EINGANG VON PRUEFUNGSANTRAGEN)
DE 2711234	P	810507	DE B2	PUBLICATION OF THE EXAMINED APPLICATION AFTER PUBLICATION OF UNEXAMINED APPLICATION (AUSLEGUNG NACH VORHERIGER OFFENLEGUNG)
DE 2711234	P	811015	DE 8263	OPPOSITION AGAINST GRANT OF A PATENT (GEGEN DIE ERTEILUNG EINES PATENTES WURDE EINSPRUCH ERHOEBEN)
DE 2711234	P	880707	DE C3	GRANT AFTER TWO PUBLICATION STEPS (3RD PUBLICATION) (PATENTERTEILUNG NACH ZWEI VEROEFFENTLICHUNGSSTUFEN)

FRANCE (FR)

Patent (No,Kind,Date): FR 2344281 A1 771014
AGENTS ADHESIFS D'OBTURATION OU DE LIAISON POUR DES TISSUS DURS DU
CORPS HUMAIN (French)
Patent Assignee: KURARAY CO (JP)
Priority (No,Kind,Date): JP 7630045 A 760317; JP 76143807 A
761129; JP 76145049 A 761130
Applic (No,Kind,Date): FR 778015 A 770317
IPC: * A61K-005/01; A61B-017/18; C09J-003/14
Language of Document: French
Patent (No,Kind,Date): FR 2344281 B1 810116
AGENTS ADHESIFS D'OBTURATION OU DE LIAISON POUR DES TISSUS DURS DU
CORPS HUMAIN (French)
Patent Assignee: KURARAY CO (JP)
Priority (No,Kind,Date): JP 7630045 A 760317; JP 76143807 A
761129; JP 76145049 A 761130
Applic (No,Kind,Date): FR 778015 A 770317
IPC: * A61K-005/01; A61B-017/18; C09J-003/14
Language of Document: French

FRANCE (FR)

Legal Status (No,Type,Date,Code,Text):

FR 7708015 AN 771014 FR AGA FIRST PUBLICATION OF APPLICATION
(DELIVRANCE (PREM. PUB. DEMANDE DE BREVET))

FR 2344281 A1 771014

FR 7708015	AN	810116	FR AGA	SECOND PUBLICATION OF PATENT (DELIVRANCE (DEUX. PUB. BREVET))
			FR 2344281	B1 810116
FR 2344281	PN	760317	FR AA	PRIORITY (PATENT) (PRIORITE (BREVET))
			JP 7630045	A 760317
FR 2344281	PN	761129	FR AA	PRIORITY (PATENT) (PRIORITE (BREVET))
			JP 76143807	A 761129
FR 2344281	PN	761130	FR AA	PRIORITY (PATENT) (PRIORITE (BREVET))
			JP 76145049	A 761130
FR 2344281	PN	770317	FR AE	APPLICATION DATE (DATE DE LA DEMANDE)
			FR 778015	A 770317

GREAT BRITAIN (GB)

Patent (No,Kind,Date): GB 1569021 A 800611
 ADHESIVE CEMENTING AGENTS CONTAINING PARTIAL PHOSPHONIC ORPHOSPHONIC
 ACID ESTERS (English)
 Patent Assignee: KURARAY CO
 Priority (No,Kind,Date): JP 76145049 A 761130; JP 7630045 A
 760317; JP 76143807 A 761129
 Applic (No,Kind,Date): GB 7710480 A 770311
 National Class: * GB C3P; GB C3Y
 IPC: * C08F-030/02; A61K-005/01; C08F-220/10
 Language of Document: English

GREAT BRITAIN (GB)

Legal Status (No,Type,Date,Code,Text):
 GB 1569021 P 760317 GB AA PRIORITY (PATENT)
 JP 7630045 A 760317
 GB 1569021 P 761129 GB AA PRIORITY (PATENT)
 JP 76143807 A 761129
 GB 1569021 P 761130 GB AA PRIORITY (PATENT)
 JP 76145049 A 761130
 GB 1569021 P 770311 GB AE APPLICATION DATA (APPL. DATA)
 GB 7710480 A 770311
 GB 1569021 P 800611 GB A PATENT SPECIFICATION
 GB 1569021 P 801029 GB PS PATENT SEALED
 GB 1569021 P 970402 GB PE20 PATENT EXPIRED AFTER TERMINATION
 OF 20 YEARS
 970310

JAPAN (JP)

Patent (No,Kind,Date): JP 52113089 A2 770921
 DENTAL MATERIAL (English)
 Patent Assignee: KURARAY CO
 Author (Inventor): YAMAUCHI JIYUNICHI; MASUHARA HIDEKAZU; NAKABAYASHI
 NORIO; SHIBATANI KIYOUICHIROU; WADA TOORU
 Priority (No,Kind,Date): JP 7630045 A 760317
 Applic (No,Kind,Date): JP 7630045 A 760317
 IPC: * A61K-005/06
 Language of Document: Japanese
 Patent (No,Kind,Date): JP 53067740 A2 780616
 ADHESIVES FOR HARD TISSUE OF HUMAN BODY (English)
 Patent Assignee: KURARAY CO
 Author (Inventor): YAMAUCHI JIYUNICHI; MASUHARA HIDEKAZU; NAKABAYASHI
 NORIO; SHIBATANI JIYUNICHIROU; WADA TOORU
 Priority (No,Kind,Date): JP 76143807 A 761129
 Applic (No,Kind,Date): JP 76143807 A 761129
 IPC: * C09J-003/14; C08F-030/02

JAPIO Reference No: * 020105C001910
 Language of Document: Japanese
 Patent (No,Kind,Date): JP 53069494 A2 780620
 BONDING AGENT FOR HUMAN HARD TISSUE (English)
 Patent Assignee: KURARAY CO
 Author (Inventor): YAMAUCHI JIYUNICHI; MASUHARA HIDEKAZU; NAKABAYASHI NORIO; SHIBATANI JIYUNICHIROU; WADA TOORU
 Priority (No,Kind,Date): JP 76145049 A 761130
 Applic (No,Kind,Date): JP 76145049 A 761130
 IPC: * C09J-003/14; A61B-017/18; A61F-001/24; A61K-005/06
 CA Abstract No: * 89(18)152750V
 Language of Document: Japanese
 Patent (No,Kind,Date): JP 80002235 B4 800118
 Priority (No,Kind,Date): JP 76145049 A 761130
 Applic (No,Kind,Date): JP 76145049 A 761130
 IPC: * C09J-003/14; C08F-030/02; C08L-043/02
 Language of Document: Japanese
 Patent (No,Kind,Date): JP 80005790 B4 800209
 Priority (No,Kind,Date): JP 76143807 A 761129
 Applic (No,Kind,Date): JP 76143807 A 761129
 IPC: * C09J-003/14; C08F-030/02; C08L-043/02
 Language of Document: Japanese
 Patent (No,Kind,Date): JP 80030768 B4 800813
 Priority (No,Kind,Date): JP 7630045 A 760317
 Applic (No,Kind,Date): JP 7630045 A 760317
 IPC: * A61K-006/08; C09J-003/14
 Language of Document: Japanese

UNITED STATES OF AMERICA (US)

Patent (No,Kind,Date): US 4259075 A 810331
 METHOD OF FILLING A TOOTH CAVITY (English)
 Patent Assignee: KURARAY CO
 Author (Inventor): YAMAUCHI JUNICHI; MASUHARA EIICHI; NAKABAYASHI NOBUO; SHIBATANI KYOICHIRO; WADA TOORU
 Priority (No,Kind,Date): US 936759 A3 780825; US 778734 A1 770317; JP 7630045 A 760317; JP 76143807 A 761129; JP 76145049 A 761130
 Applic (No,Kind,Date): US 78048 A 790924
 Addnl Info: Defensive Publication; Abandoned
 National Class: * US 433217000
 IPC: * A61K-006/02
 Language of Document: English
 Patent (No,Kind,Date): US 4259117 A 810331
 DENTAL FILLING MATERIAL (English)
 Patent Assignee: KURARAY CO
 Author (Inventor): YAMAUCHI JUNICHI; MASUHARA EIICHI; NAKABAYASHI NOBUO; SHIBATANI KYOICHIRO; WADA TOORU
 Priority (No,Kind,Date): US 778734 A1 770317; JP 7630045 A 760317; JP 76143807 A 761129; JP 76145049 A 761130
 Applic (No,Kind,Date): US 936759 A 780825
 Addnl Info: Abandoned
 National Class: * US 106035000
 IPC: * C09K-003/00
 Language of Document: English
 Patent (No,Kind,Date): US 4368043 A 830111
 ADHESIVE CEMENTING AGENTS FOR THE HARD TISSUES OF THE HUMAN BODY (English)
 Patent Assignee: KURARAY CO (JP)
 Author (Inventor): YAMAUCHI JUNICHI (JP); MASUHARA EIICHI (JP); NAKABAYASHI NOBUO (JP); SHIBATANI KYOICHIRO (JP); WADA TOORU (JP)
 Priority (No,Kind,Date): US 936759 A3 780825; US 778734 A1 770317; JP 7630045 A 760317; JP 76143807 A 761129; JP 76145049 A 761130

Applic (No,Kind,Date): US 149770 A 800514
 Addnl Info: 4, 4,259,117 Patented; Abandoned
 National Class: * 433217000; 106035000; 260998110; 433228000;
 523118000; 526278000
 IPC: * A61K-006/02; C09K-003/00
 Language of Document: English

UNITED STATES OF AMERICA (US)

Legal Status (No,Type,Date,Code,Text):

US 4259075	P	760317	US AA	PRIORITY (PATENT)
			JP 7630045	A 760317
US 4259075	P	761129	US AA	PRIORITY (PATENT)
			JP 76143807	A 761129
US 4259075	P	761130	US AA	PRIORITY (PATENT)
			JP 76145049	A 761130
US 4259075	P	770317	US AA	PRIORITY
			US 778734	A1 770317
US 4259075	P	780825	US AA	PRIORITY
			US 936759	A3 780825
US 4259075	P	790924	US AE	APPL. DATA (PATENT)
			US 78048	A 790924
US 4259075	P	810331	US A	PATENT
US 4259117	P	760317	US AA	PRIORITY (PATENT)
			JP 7630045	A 760317
US 4259117	P	761129	US AA	PRIORITY (PATENT)
			JP 76143807	A 761129
US 4259117	P	761130	US AA	PRIORITY (PATENT)
			JP 76145049	A 761130
US 4259117	P	770317	US AA	PRIORITY
			US 778734	A1 770317
US 4259117	P	780825	US AE	APPL. DATA (PATENT)
			US 936759	A 780825
US 4259117	P	810331	US A	PATENT
US 4368043	P	760317	US AA	PRIORITY (PATENT)
			JP 7630045	A 760317
US 4368043	P	761129	US AA	PRIORITY (PATENT)
			JP 76143807	A 761129
US 4368043	P	761130	US AA	PRIORITY (PATENT)
			JP 76145049	A 761130
US 4368043	P	770317	US AA	PRIORITY
			US 778734	A1 770317
US 4368043	P	780825	US AA	PRIORITY
			US 936759	A3 780825
US 4368043	P	800514	US AE	APPL. DATA (PATENT)
			US 149770	A 800514
US 4368043	P	830111	US A	PATENT
US 4368043	P	830830	US CC	CERTIFICATE OF CORRECTION

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Pat ntschrift
⑪ DE 2711234 C3

⑤1 Int. Cl. 4:
C09J 3/00
A 61 K 6/00

②1 Aktenzeichen: P 27 11 234.1-43
②2 Anmeldetag: 15. 3. 77
④3 Offenlegungstag: 28. 8. 77
④4 Bekanntmachungstag: 7. 5. 81
④5 Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 7. 7. 88
Patentschrift weicht von Auslegeschrift ab

DE 2711234 C3

③0 Unionspriorität: ③2 ③3 ③1

17.03.76 JP P30045-76 29.11.76 JP P143807-76
30.11.76 JP P145049-76

⑦3 Patentinhaber:

Kuraray Co., Ltd., Kurashiki, Okayama, JP

⑦4 Vertreter:

Deufel, P., Dipl.-Chem.Dipl.-Wirtsch.-Ing.Dr.rer.nat;
Schön, A., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Hertel, W.,
Dipl.-Phys., Pat.-Anwälte, 8000 München

⑦2 Erfinder:

Yamauchi, Junichi, Kurashiki, JP; Masuhara, Eichi,
Bunkyo-Ward, JP; Nakabayashi, Nobuo, Matsudo,
JP; Shibatani, Kyoichiro, Kurashiki, JP; Wada,
Tooru, Takatsuki, JP

⑤9 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:

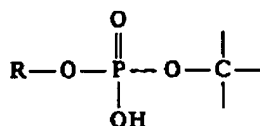
US 38 82 800
J. Dent. Res., Juli/August 1974, S.379-388;
Research Disclosure, Oktober 1974, 126, S.50/51;

⑤4 Verwendung einer Phosphorsäure- und/oder Phosphonsäureesterverbindung zur Herstellung von Klebemitteln
für Zähne und Zahnmaterial

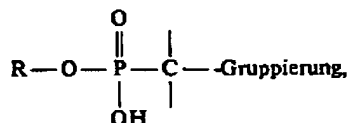
DE 2711234 C3

Patentanspruch:

Verwendung einer monomeren Phosphorsäure- und/oder Phosphonsäureester-Verbindung mit wenigstens einer



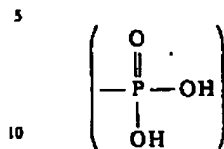
oder



in der R ein organischer Rest mit wenigstens einer polymerisierbaren Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung ist, zur Herstellung von Klebmitteln für Zähne und Zahnmaterialien.

Zur Herstellung von herkömmlichen Zahnfüllmitteln des kalthärtenden Typs (härtbar bei Raumtemperatur) sowie zur Herstellung von Zementen für die Fixierung von künstlichen Gelenken wird eine Mischung aus Polymethylmethacrylat und Methylmethacrylat oder eine Mischung aus Bisphenol-A-diglycidylmethacrylat und Triäthylenglycoldimethacrylat neben anderen Kombinationen verwendet, wobei man diese Mischung in situ in Gegenwart oder Abwesenheit eines anorganischen Füllstoffs hauptsächlich mittels eines Peroxid/Amin-Katalysatorsystems, das freie Radikale erzeugt, härten läßt. Die nach dieser bekannten Methode erhältliche gehärtete Masse übt im wesentlichen keine Bindeaffinität auf menschliche Gewebe (mit Ausnahme auf einen mit Säure behandelten Zahnschmelz) aus. Die Bindefestigkeit unter feuchten Bedingungen beträgt nur 0 bis 5 kg/cm². Aus diesem Grunde wurden in der herkömmlichen Füllpraxis, beispielsweise zur Behandlung von Karies, mechanische Zurückhaltevorrichtungen, wie Unterscheidungen, an der Kavität angebracht, um das gehärtete Füllmittel in Position zu halten. Diese Methode ist jedoch insofern nachteilig, als ein gesunder Teil des Zahns entfernt werden muß. Ferner wird infolge einer fehlenden Bindung zwischen dem Füllstoff und dem Zahn nur eine schlechte Randabdichtung erzeugt, die oft einen Zahnzerfall oder einen anderen Gewebedefekt ermöglicht. Als Füllmittel mit Schutzwirkung sowie als orthodontischer Zement zur Erzeugung einer abdichtenden Bindung mit dem Zahn wurden Klebmittel auf der Basis von α -Cyanoacrylaten entwickelt, diese Mittel sind jedoch dafür bekannt, daß sie in der Mundkavität sowie bei der Handhabung nicht dauerhaft sind. Ein Dentalzement und Füllmittel, das eine Triäthylborverbindung als Polymerisationsinitiatorbestandteil enthält, ist aus der JP-PS 14 318/1967 und 29 195/1970 bekannt. Dieses Mittel geht eine feste Bindung mit dem Zahn ein, seine Bindung an den Zahnschmelz ist jedoch unzureichend. Da das eingesetzte Harz hauptsächlich auf Methylmethacrylat basiert, ist dieses Produkt für

Zahnfüllzwecke nicht vollständig zufriedenstellend. Ferner ist eine Methode bekannt, bei deren Durchführung eine Vinylverbindung eingesetzt wird, die eine zweiwertige Phosphonsäure.



enthält, wobei durch diese Methode eine Bindung mit dem Calcium der Zähne bewirkt werden soll (vgl. die JP-OS 44 152/1976 sowie »Journal of Dental Research« 35, 846). Die geringe Bindefestigkeit macht jedoch das Produkt für die meisten praktischen Zwecke nicht geeignet. Die US-PS 38 82 600 vermittelt die Lehre, daß die Zugabe einer kleinen Menge eines additionspolymerisierbaren Phosphorylmonofluorids zu einer Zahnzementmasse eine verbesserte Bindung zwischen dem Zahn und der Masse zur Folge hat. Dieses Produkt scheint jedoch infolge einer Einwirkung auf die Pulpa infolge der P-F-Bindung in dem Produkt nicht sicher zu sein.

Die Anmelderin hat sich daher die Aufgabe gestellt, eine Herstellung von Klebmitteln für Zähne und Zahnmaterialien anzugeben, bei der das Herstellungsprodukt eine ausreichende Härte, Druckfestigkeit und günstige Wasserabsorptionseigenschaften aufweist und eine feste und lange andauernde Bindung an Zahnbein und an Zahnschmelz ergibt, auch als Füllmasse für Zähne geeignet ist und sich insbesondere zum Verbinden von Zahnfüllmaterial mit den Zähnen eignet und darüber hinaus gegenüber Menschen nicht toxisch ist.

Diese Aufgabe wird durch die Verwendung gemäß dem Patentanspruch gelöst.

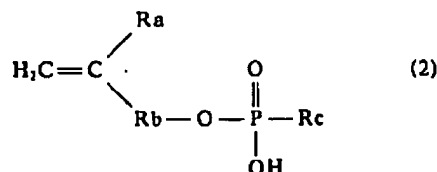
Die verwendete Phosphor- oder Phosphonsäureester-Verbindung ist vorzugsweise eine Verbindung wie sie durch die folgenden Formeln (1) bis (7) wiedergegeben wird.

(A) Die Verbindung kann eine Verbindung der allgemeinen Formel



sein, worin Rc X oder OX bedeutet, wobei X entweder ein geradkettiger, cyclischer oder verzweigter aliphatischer, alicyclischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest ist, der 1 bis 30 Kohlenstoffatome enthält und gegebenenfalls durch Hydroxyl, Halogen, Amino oder Carboxyl substituiert sein kann.

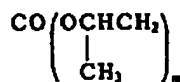
Als Unterklasse von Verbindungen der Klasse der Phosphor- oder Phosphonsäureester-Verbindungen der Formel (1) seien Verbindungen der folgenden Formel (2) erwähnt,



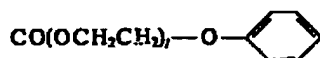
worin

Ra für Wasserstoff oder Methyl steht und

Rb COOY, OCOY, OY, Y, CO(OCH₂CH₂)_m, wobei m eine ganze Zahl von 1 bis 5 ist,



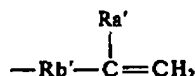
wobei m eine ganze Zahl von 1 bis 5 ist, oder



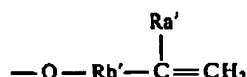
wobei l eine ganze Zahl von 1 bis 3 ist, und Y ein geradkettiger, cyclischer oder verzweigter aliphatischer, aromatischer oder alicyclischer Kohlenwasserstoffrest ist, der 1 bis 30 Kohlenstoffatome enthält, wobei der Kohlenwasserstoffrest gegebenenfalls durch Hydroxyl, Alkoxy oder Halogen substituiert sein kann, bedeutet, und

Rc die vorstehend angegebene Bedeutung besitzt.

Diese besondere Unterklasse von Verbindungen umfaßt solche Verbindungen, in denen Rc entweder

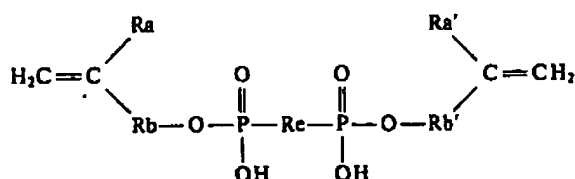


oder

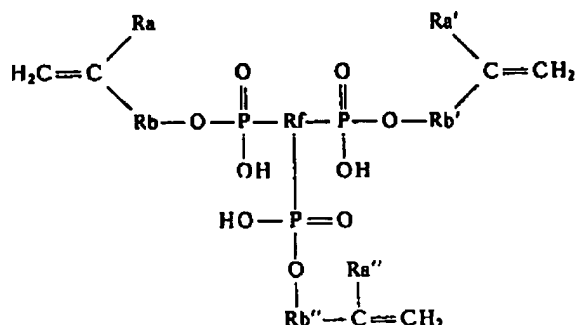


bedeutet, wobei Ra' und Rb' die gleichen Bedeutungen wie Ra bzw. Rb besitzen.

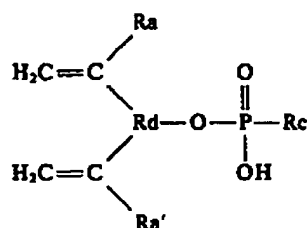
(B) Die erfindungsgemäß verwendeten Verbindungen können auch Verbindungen der folgenden allgemeinen Formel (3) sein.



(4)

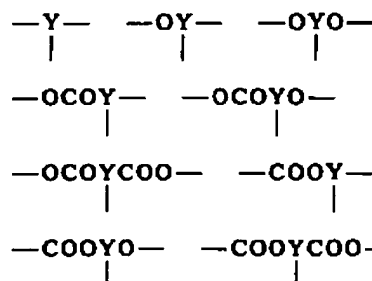


(5)



(3)

worin Ra und Rc die vorstehend angegebenen Bedeutungen besitzen, Ra' die gleiche Bedeutung wie Ra hat, Rd



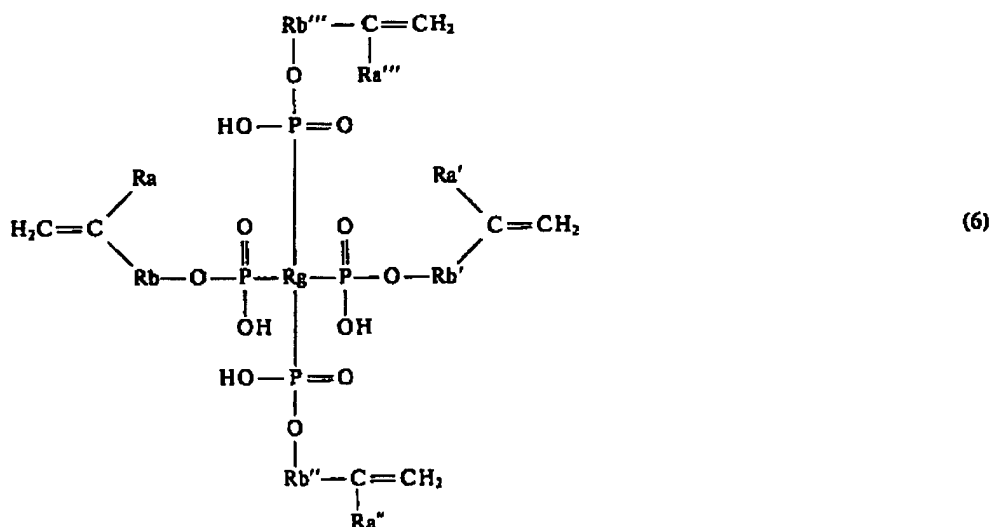
oder



ist und wobei Y die vorstehend angegebene Bedeutung besitzt.

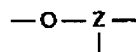
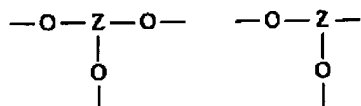
(C) Die erfindungsgemäß verwendete Verbindung kann eine Verbindung einer der folgenden allgemeinen Formeln (4), (5) und (6) sein.

ide:



In den vorstehenden Formeln haben Ra und Rb die vorstehend angegebenen Bedeutungen; Ra', Ra'' und Ra''' haben die gleichen Bedeutungen wie Ra; Rb', Rb'' und Rb''' haben die gleichen Bedeutungen wie Rb; Rg steht für -O-Z-O-, -O-Z- oder -Z-, Rf ist

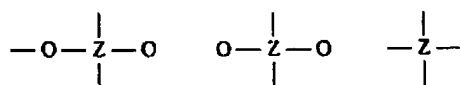
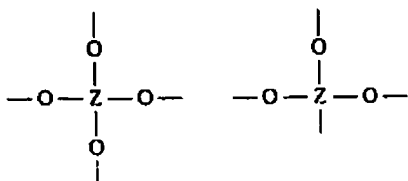
(D) Die erfindungsgemäß verwendete Verbindung kann eine Verbindung der folgenden allgemeinen Formel (7) sein.



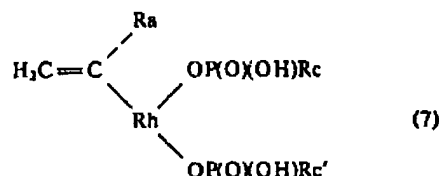
oder



und Rg ist

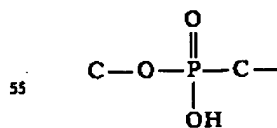


wobei Z die gleiche Bedeutung wie X hat.

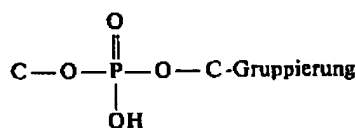


worin Ra die gleiche Bedeutung, wie sie vorstehend angegeben worden ist, besitzt, Rh für COOY, OCOY, OY oder Y steht, wobei Y die gleiche Bedeutung wie vorstehend angegeben besitzt, Rc' die gleiche Bedeutung wie Rc hat und Rc der weiter oben angegebenen Definition entspricht.

Wie aus der vorstehenden Beschreibung hervorgeht, kann das Kohlenstoffatom der P-C-Bindung oder der P-O-C-Bindung in der



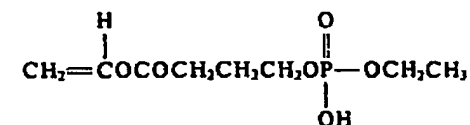
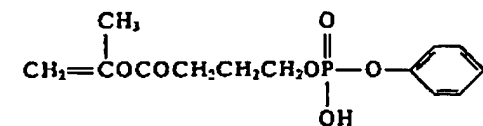
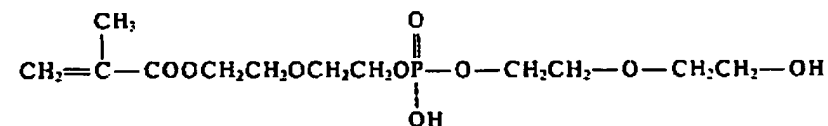
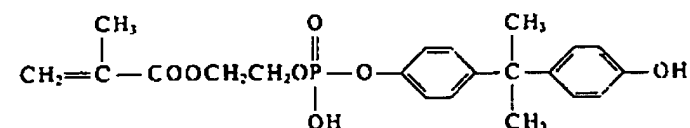
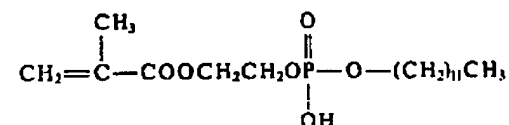
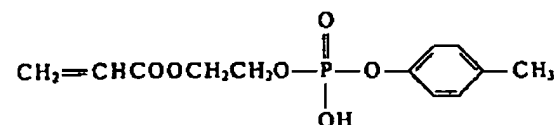
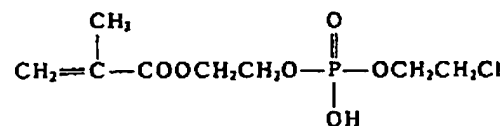
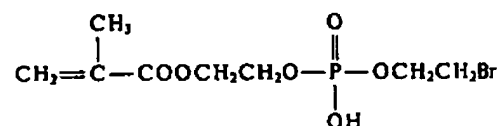
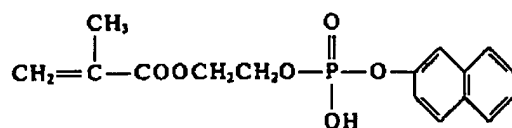
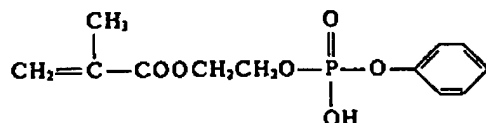
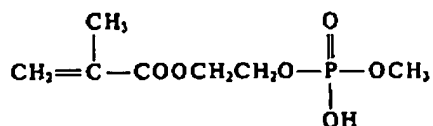
oder

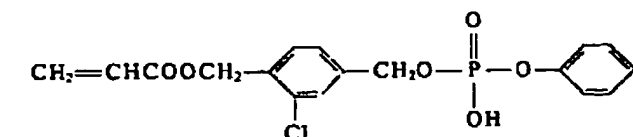
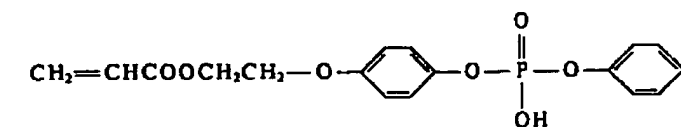
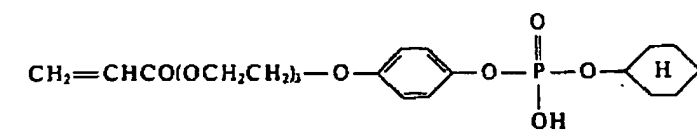
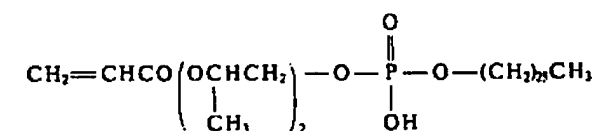
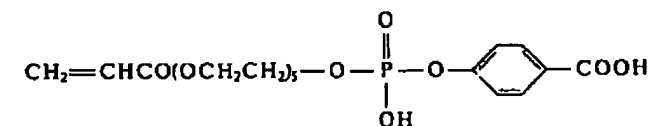
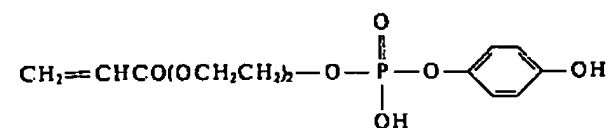
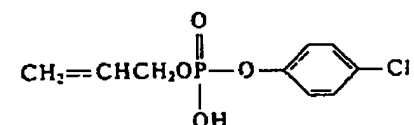
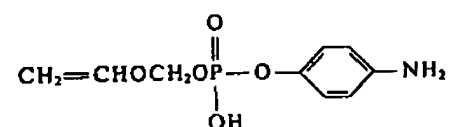
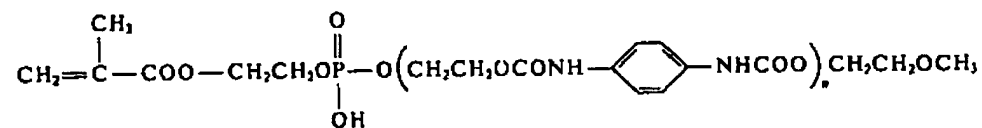
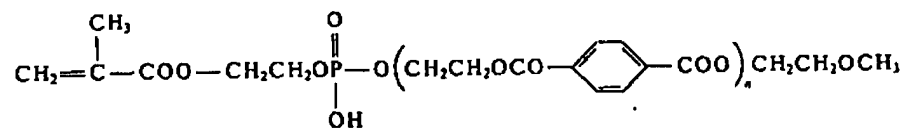
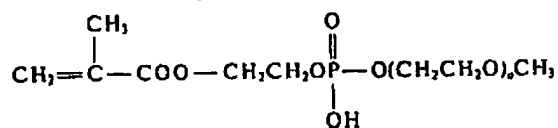


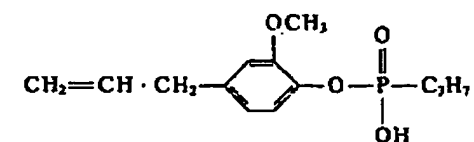
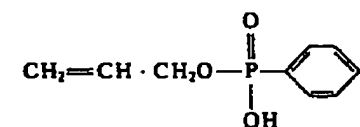
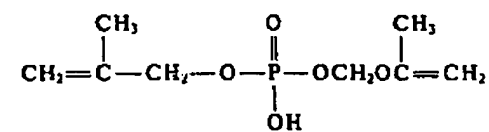
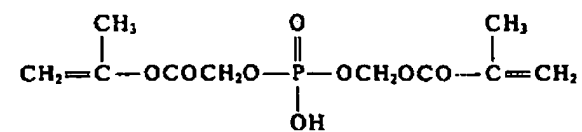
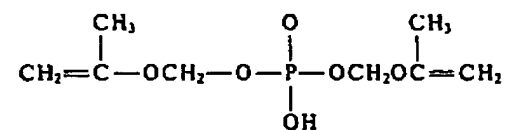
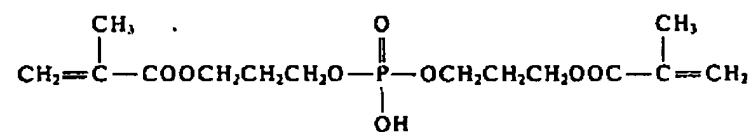
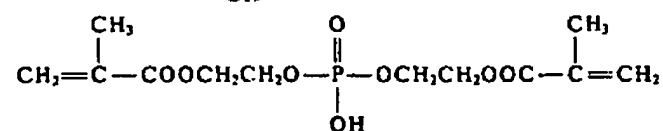
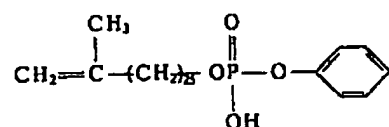
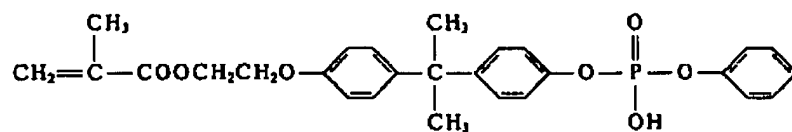
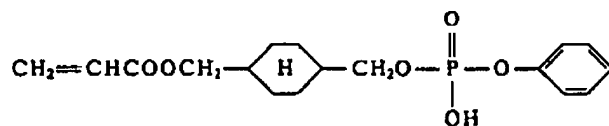
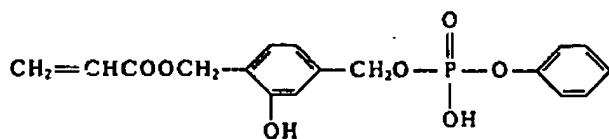
gegebenenfalls den Bestandteil eines Ringes bilden.

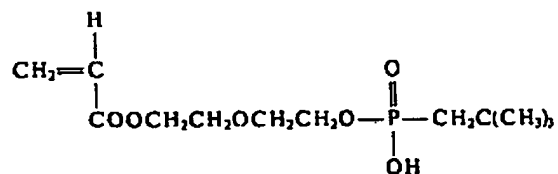
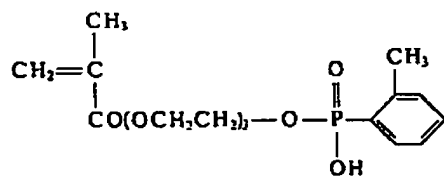
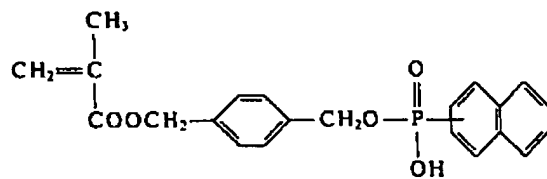
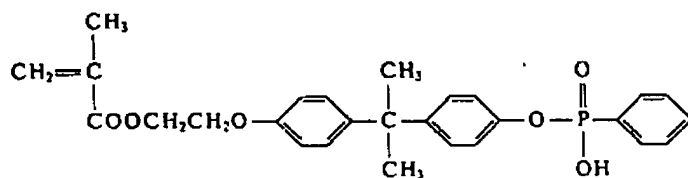
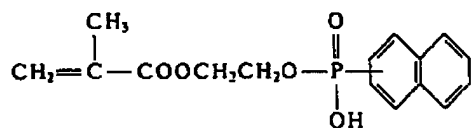
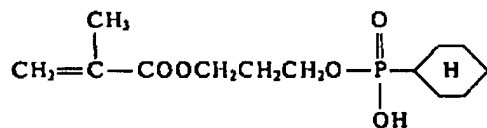
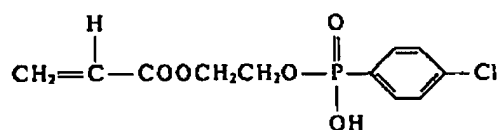
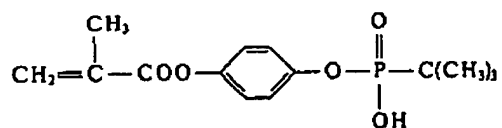
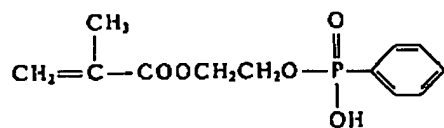
Nachfolgend werden Phosphor- oder Phosphonsäureesterverbindungen als Beispiele angeführt, die zur Durchführung der Erfindung geeignet sind.

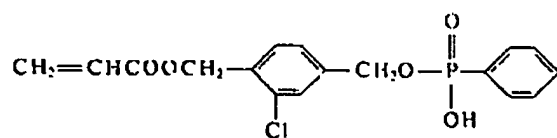
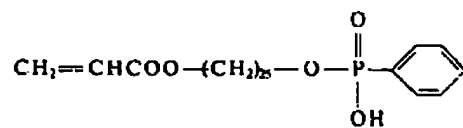
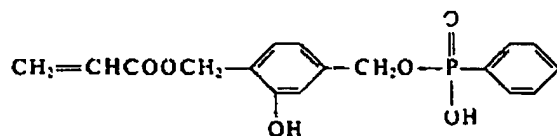
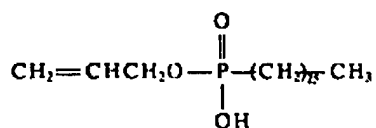
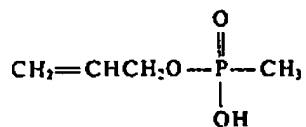
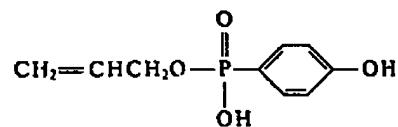
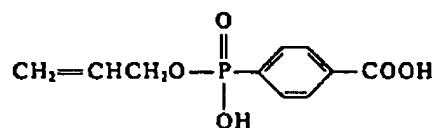
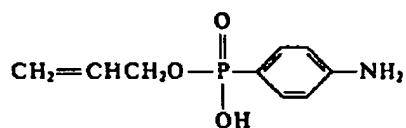
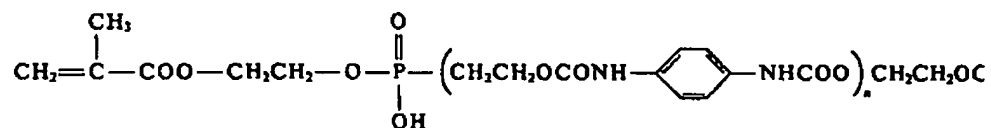
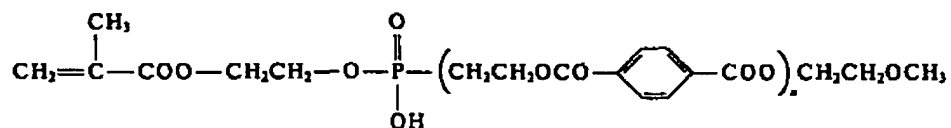
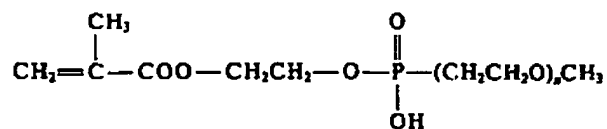
Von den Verbindungen der Formel (2) seien folgende erwähnt:

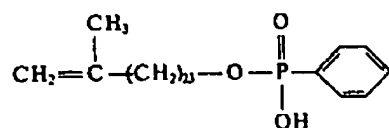
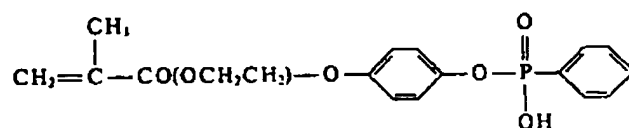
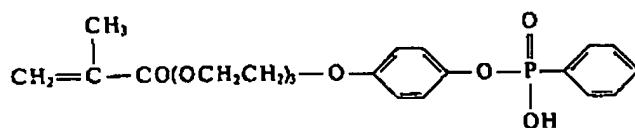
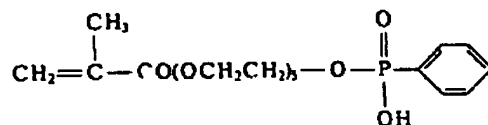
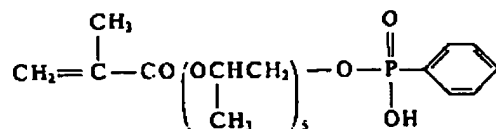
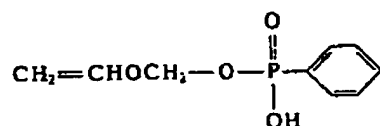
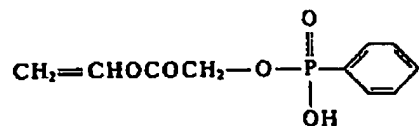
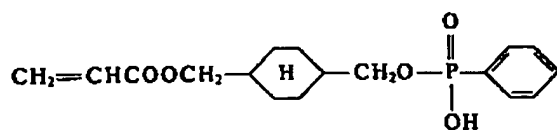




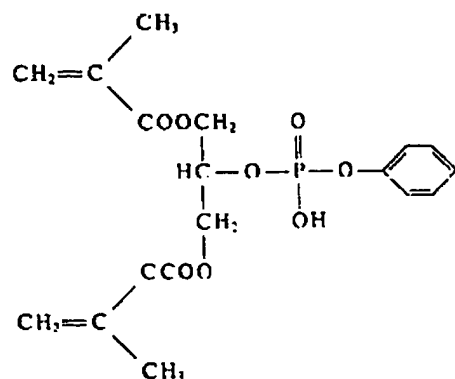




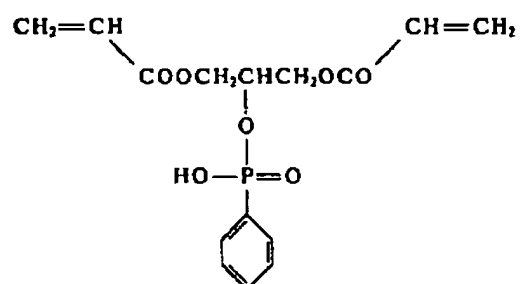
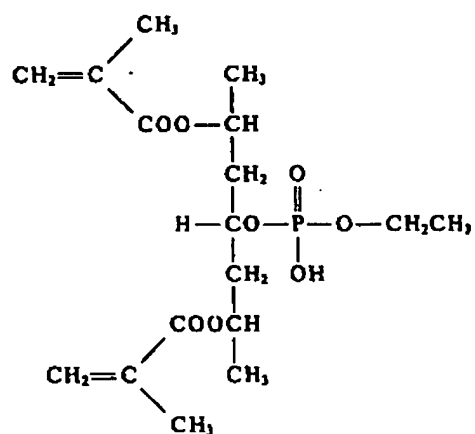
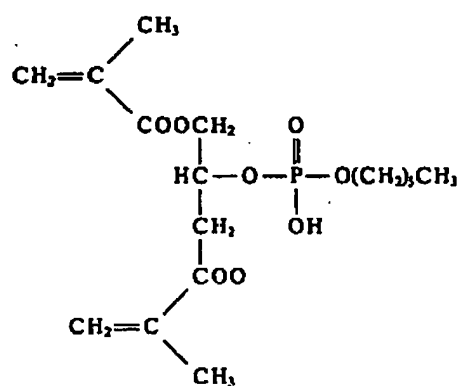
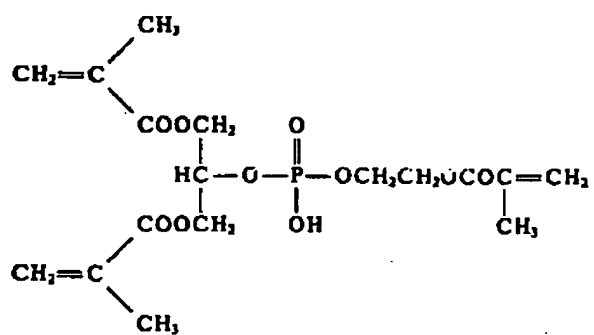


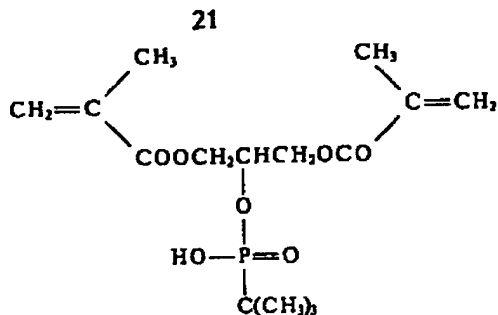


Von den Verbindungen der Formel (3) seien folgende erwähnt:

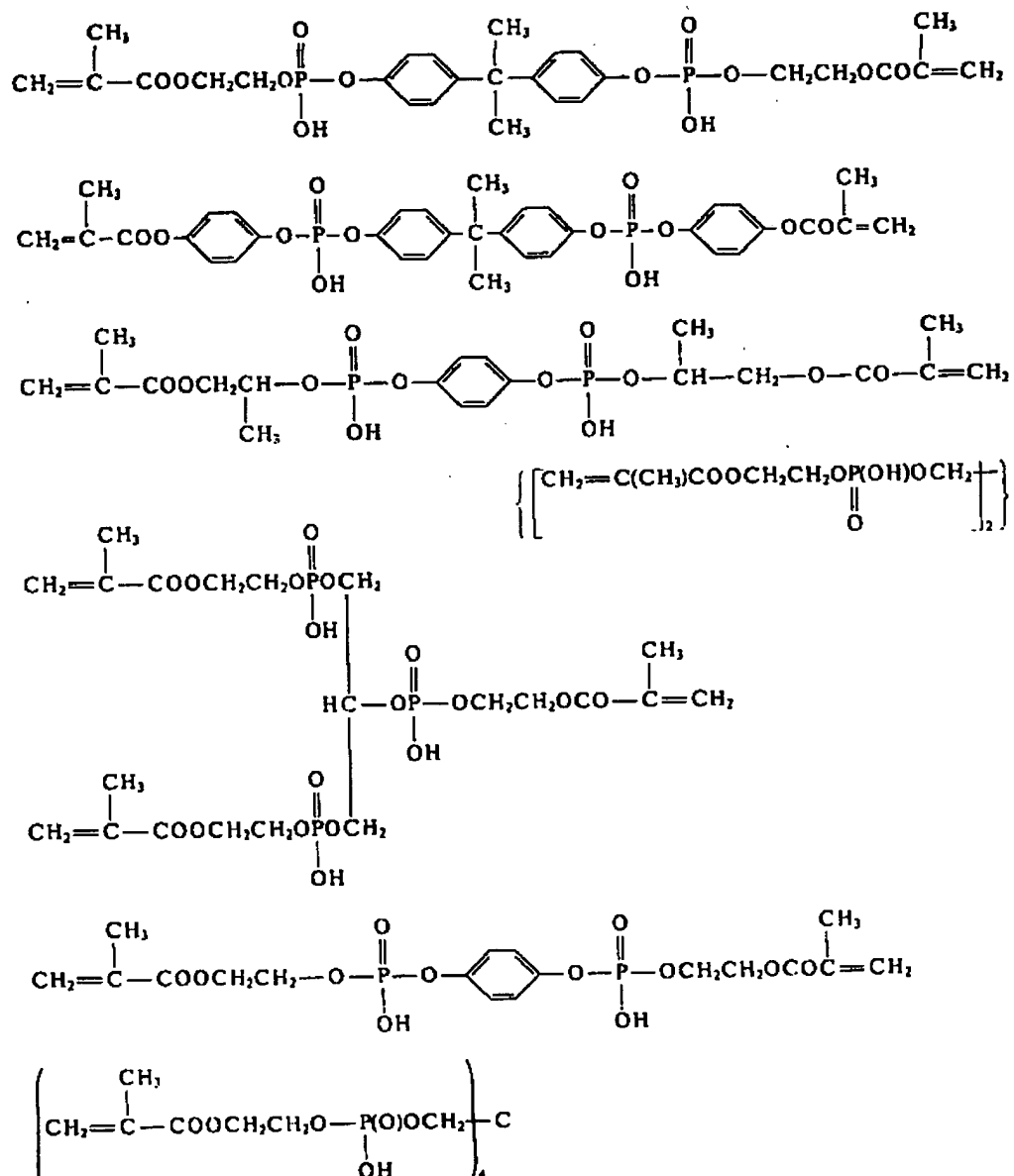


19





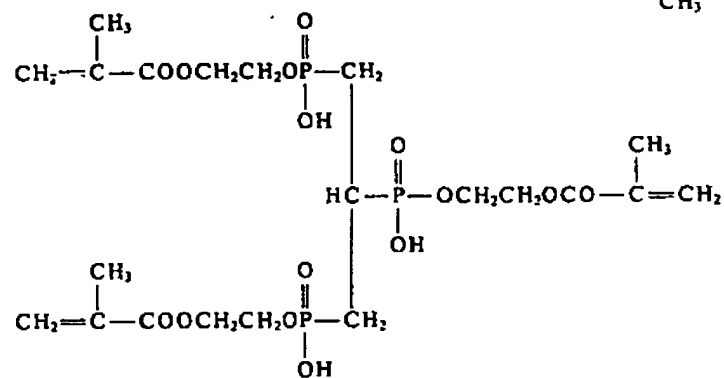
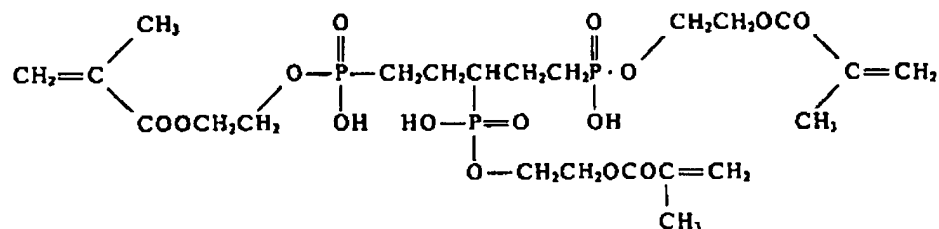
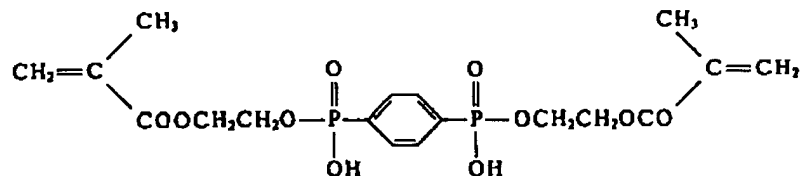
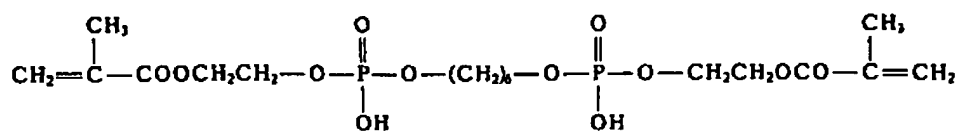
Von den Verbindungen der Formeln (4), (5) oder (6) seien folgende erwähnt:



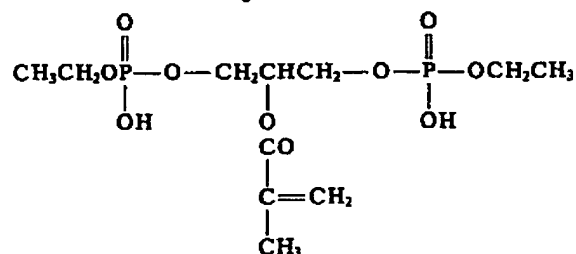
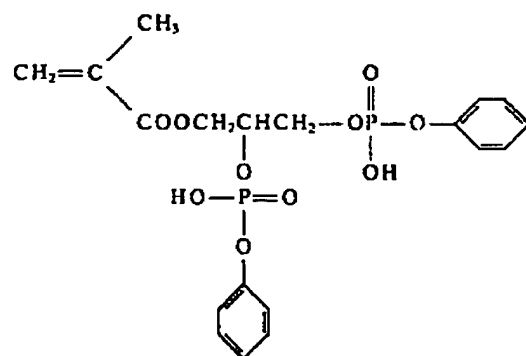
27 11 234

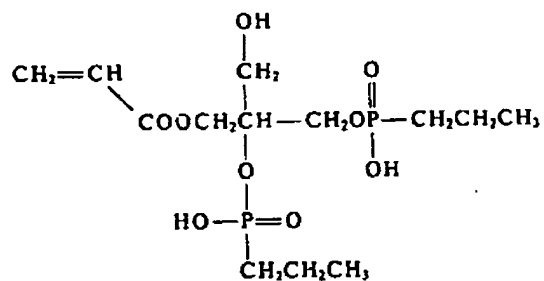
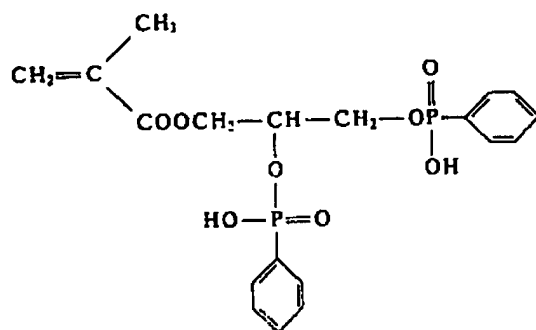
23

24

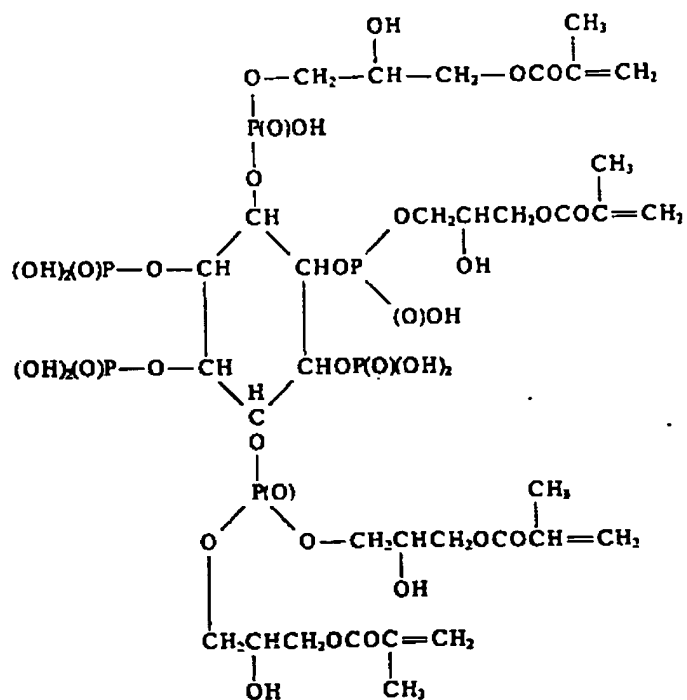


Von den Verbindungen der Formel (7) seien folgende erwähnt:

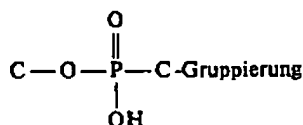




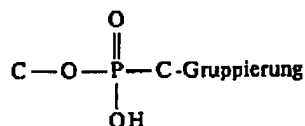
Ferner kann man das Reaktionsprodukt aus Phytinsäure und Glycidylmethacrylat der folgenden Formel verwenden:



Von den vorstehend angegebenen Verbindungen sind Phosphorsäureesterverbindungen, welche die



enthalten, gegenüber einer Hydrolyse beständiger und zeigen eine bessere Bindefestigkeit unter feuchten Bedingungen, so daß sie geeigneter sind als die Phosphorsäureesterverbindungen, welche eine



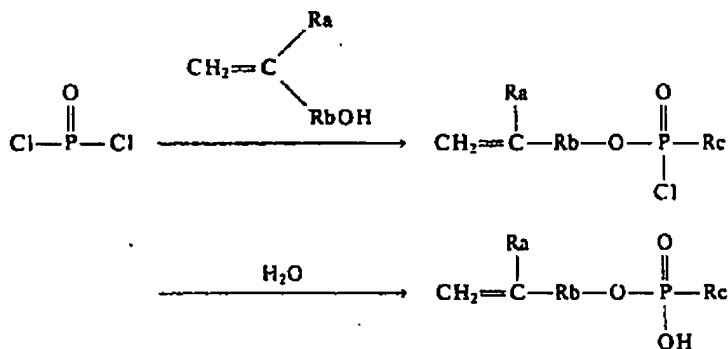
enthalten.

Von den Verbindungen der Formel (2) sind die Verbindungen, in denen X ein alicyclischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest ist, den Verbindungen bezüglich der Bindefestigkeit überlegen, in denen X ein aliphatischer Kohlenwasserstoffrest ist.

Es ist ferner darauf hinzuweisen, daß die Phosphorsäure- oder Phosphorsäureesterverbindungen, die zwei oder mehr polymerisierbare funktionelle Gruppen enthalten, d. h. die Verbindungen der Formeln (2), (4), (5) und (6), stabiler sind als die Phosphorsäure- oder Phosphorsäureesterverbindungen, die nur eine polymerisierbare funktionelle Gruppe aufweisen, und zwar infolge der Tatsache, daß sogar dann, wenn eine der P-O-C-Bindungen hydrolysiert wird, die andere P-O-C-Bindung intakt und aktiv bleiben kann.

Diese Phosphorsäure- oder Phosphorsäureesterverbindungen sind vorzugsweise im Hinblick auf die Bindeaffinität zu dem harten Gewebe des menschlichen Körpers saure Verbindungen. Um jedoch eine Reizwirkung auf das Gewebe zu unterdrücken, können die sauren Protonen in derartigen Verbindungen teilweise (zu 10 bis 90 Mol-%) in Form von Salzen ersetzt sein. Als Elemente oder Verbindungen, die derartige Salzen bilden können, seien Alkalimetalle, wie Natrium und Kalium, Erdalkalimetalle, wie Magnesium und Calcium, Übergangselemente, Ammonium, Amine etc. erwähnt.

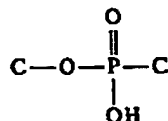
Diese Verbindungen der Formel (2) können normalerweise nach der folgenden Reaktionsmethode hergestellt werden. Die anderen Verbindungen lassen sich nach einer ähnlichen Methode herstellen.



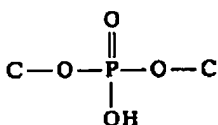
Bei der erfindungsgemäßen Verwendung wird die Phosphorsäure- oder Phosphorsäureesterverbindung in monomerer Form eingesetzt und zur Erzielung einer festen Klebebindung polymerisiert und gehärtet. Die Phosphorsäure- oder Phosphorsäureesterverbindung kann zwar allein polymerisiert werden, normalerweise erfolgt jedoch eine Copolymerisation mit einem anderen Monomeren, das in dem Klebemittel einsetzbar ist. Die polymerisierbaren Monomeren, die auf diese Weise eingesetzt werden können, können beliebige polymerisierbare Monomere sein, die keine nachteiligen Wirkungen auf Menschen ausüben, wie beispielsweise Methylacrylat, Äthylacrylat, Hydroxyäthylacrylat, Äthylenglycoldiacrylat, Di-, Tri- oder Tetraäthylenglycoldiacrylat, Bisphenol-A-diacrylat, 2,2'-Bis(acryloxyäthoxyphenyl)propan, 2,2'-Bis(γ-acryloxy-β-hydroxypropoxyphenyl)propan, N,N-Dimethylaminoäthylacrylat, Glycidylacrylat, sowie alle entsprechenden Methacrylate, Styrol, Vinylacetat etc. Es ist ferner möglich, Monomere zu verwenden, die Gruppen enthalten,

welche eine Ringöffnungspolymerisation bei geringer Schrumpfung einzugehen vermögen, wie beispielsweise Epoxymonomere, Spiroorthoester, Bicyclocarbonate etc. Es gibt auch Fälle, in denen zur Vermeidung einer Schrumpfung beim Härten gleichzeitig Polymethylmethacrylat, Polyäthylmethacrylat, Polystyrol, ungesättigte Polyesterharze, Epoxyacrylatharze mit hohem Molekulargewicht etc. verwendet werden.

Eine ausgezeichnete Bindungsaffinität wird dann erzielt, wenn die vorstehend erwähnte Phosphorsäure- oder Phosphorsäureesterverbindung in einer Menge von nicht weniger als 0,1 Gew.-% oder darüber, als Phosphor der Form



oder



bezogen auf die gesamte Masse, verwendet wird.

Das Härtungsmittel, das für die Herstellung des Klebmittels mitverwendet werden kann, kann aus jedem Mittel bestehen, welches eine Härtungsreaktion bei Zimmertemperatur in wenigen Minuten zu bewirken vermag. Beispielsweise seien Amin/Peroxid-, p-Toluolsulfinsäure/Peroxid-, Trialkylbor/Peroxid- sowie Amin/Salze von Sulfinsäure/Peroxid-Systeme sowie UV-Sensibilisierungsmittel erwähnt. Im Falle der vorstehend beschriebenen Katalysatorsysteme kann das Amin beispielsweise aus Dimethyl-p-toluidin oder N,N-Diäthanol-p-toluidin bestehen, während es sich bei dem Peroxid um beispielsweise Benzoylperoxid handeln kann. Das Salz der Sulfinsäure kann beispielsweise aus Natriumbenzolsulfonat, Natriumtoluolsulfonat, Natriumdodecylbenzolsulfonat oder Ammoniumtoluolsulfonat bestehen. Das UV-Sensibilisierungsmittel kann aus Benzoinmethylläther, Isopropoxybenzoin, p-Benzoylbenzylbromid, Benzoinphenylläther oder Benzoinisobutylläther bestehen. Die Verwendung eines Härtungssystems aus einem Peroxid, Amin und Sulfonat ist insofern besonders zweckmäßig, als damit eine höhere Naßbindefestigkeit erzielt wird als im Falle der Verwendung eines anderen Härtungssystems. Erforderlichenfalls kann man auch einen Polymerisationsinhibitor einmengen, beispielsweise Hydrochinonmonomethylläther oder 2,6-Di-tert-butyl-p-cresol, außerdem ein Antioxidationsmittel, einen UV-Absorber, Pigmente etc. Das durch die erfindungsgemäße Verwendung erhaltene Klebmittel wird oft in einer solchen Weise eingesetzt, daß es zum Zeitpunkt der Aufbringung auf das harte Gewebe des menschlichen Körpers polymerisiert und härten gelassen wird. Es härtet schnell, etwa bei Zimmertemperatur oder bei der Körpertemperatur. Daher muß das Klebmittel unter Berücksichtigung der sog. Topfzeit oder Gebrauchsdauer hergestellt werden. Wie im Falle von herkömmlichen Zementen, die für das harte Gewebe des menschlichen Körpers eingesetzt werden, können die Komponenten für die erfindungsgemäße Verwendung an die Zahnärzte in zwei getrennten Packungen geliefert werden, wobei eine Packung die zu verwendende Phosphorsäure- oder Phosphonsäureester-Verbindung enthält.

In derartigen Fällen wird der Inhalt einer Packung mit dem Inhalt der anderen Packung oder der anderen Packungen zur Erzeugung einer gehärteten Masse vermischt. In anderen Fällen kann man den Inhalt einer Packung mit UV-Strahlen oder anderen Strahlen zur Erzeugung einer gehärteten Masse bestrahlen.

Wird das die Phosphorsäure- und/oder Phosphonsäureester-Verbindung in Mischung mit einem Füllmittel verwendet, dann kann man die Bindeaffinität des Zements verbessern. Wahlweise kann der Klebezement auf die exponierte Oberfläche eines Zahnes aufgeschichtet werden, worauf ein bekannter Zement oder ein bekanntes Ersatzmittel aufgebracht wird. In diesem Falle wird die Haftung des Zements oder des Ersatzmit-

tels an den Zahn oder das Zahnmaterial verbessert. Das Klebmittel kann auch als Klebmittel für Einlagen und Kronen infolge seiner guten Affinität zu Metallen verwendet werden. Daher ist unter dem Begriff »Klebmittel« oder »Zement« auch ein Zahnzement oder -klebmittel zu verstehen, welcher bzw. welches ein Zahnfüllmaterial, Einlagen oder Kronen mit dem Zahn zu verbinden vermag, ferner ein Zahnfüllmittel, ein Zahnersatzmittel oder ein Zahnzement. Die nachfolgende Beschreibung bezieht sich auf eine Ausführungsform der Erfindung, bei der vorzugsweise das durch die erfindungsgemäße Verwendung erhaltene Klebmittel als Zement für eine Zahnfüllmasse oder als Zement zwischen dem Zahn und dem Füllstoff eingesetzt wird. Bei derartigen Verwendungszwecken hat die Verwendung der Phosphorsäure- oder Phosphonsäureester-Verbindung gemäß vorliegender Erfindung in Mischung mit einem bekannten Zement eine wesentlich verbesserte Bindung zu dem Zahn(material) zur Folge, ohne daß dabei irgendeine Modifizierung herkömmlicher Methoden notwendig ist.

Wird der Phosphorsäure- und/oder Phosphonsäureester in einer Füllmasse verwendet, dann besteht die Masse zweckmäßigerweise aus der Phosphorsäure- oder Phosphonsäureester-Verbindung, einem polymerisierbaren Monomeren, einem Füllmittel und einem Erhärtungsmittel. Eine derartige Masse wird dann polymerisiert, nachdem sie in die Kavität des Zahnes eingefüllt worden ist. Bei der Polymerisation bewirkt die Phosphorsäure- oder Phosphonsäureester-Verbindung eine intensive Bindewirkung, wodurch eine feste Haftung zwischen dem Zahn und der Füllmasse erzeugt wird, ohne daß dabei ein Fremdklebstoff verwendet werden muß. Die Masse enthält vorzugsweise 2 bis 50 Gew.-% und vorzugsweise 3 bis 10 Gew.-% der Phosphorsäure- oder Phosphonsäureester-Verbindung, bezogen auf das polymerisierbare Monomere. Es wird keine ausreichende Bindewirkung erzielt, wenn die Menge geringer ist, während eine größere Menge der Phosphorsäure- oder Phosphonsäureester-Verbindung zu einer Herabsetzung der Härte neigt. Die polymerisierbaren Monomeren, die zusammen mit der vorstehend erwähnten Phosphorsäure- oder Phosphonsäureester-Verbindung eingesetzt werden können, sind die Monomeren wie sie normalerweise verwendet werden, beispielsweise Bisphenol-A-diglycidylmethacrylat gemäß der US-PS 30 66 112, Bisphenol-A-dimethacrylat, 2,2-Bis(4-methacryloxyäthoxyphenyl)propan, 2,2-Bis(4-methacryloxypropoxyphenyl)propan, Xylylenglycoldimethacrylat, polyfunktionelle Methacrylatester, beispielsweise Neopentylglycoldimethacrylat, Äthylenglycoldimethacrylat, Triäthylenglycoldimethacrylat oder Trimethylolpropantrimethacrylat. Normalerweise werden diese Monomeren in einer Menge von 10 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Masse, eingebracht. Das Füllmaterial sowie das Härtungsmittel können jeweils aus herkömmlichen Mitteln ausgewählt werden. Als Füllstoffe sind Siliciumdioxidpulver, Aluminiumoxidpulver sowie Quarzpulver in mit einem Silan behandelter Form sowie einem Teilchendurchmesser von 10 bis 50 µm besonders geeignet.

Wird die Phosphorsäure- und/oder Phosphonsäureester-Verbindung in einem Zement zum Verbinden eines Zahnfüllmaterials mit dem Zahn verwendet, dann wird das erhaltene Klebmittel als Grundierung zwischen dem Zahn und der Füllmasse aufgebracht. Diese Aufbringung kann nach einer der folgenden Methoden durchgeführt werden:

Eine der nachfolgend angegebenen Massen wird auf die Grenzfläche zwischen dem Zahn und der Zahnfüllmasse, einer Einlage od. dgl. aufgebracht.

- (1) Eine Masse aus einem organischen Lösungsmittel mit einem Siedepunkt von nicht mehr als 80°C, in dem die vorstehend erwähnte Phosphorsäure- oder Phosphonsäureester Verbindung aufgelöst ist, wobei die Menge nicht weniger als 5 Gew.-% und vorzugsweise 5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Lösung, beträgt.
- (2) Eine Masse aus einem polymerisierbaren Monomeren, in welches die vorstehend erwähnte Phosphorsäure- oder Phosphonsäureester Verbindung eingeengt ist, wobei die Menge dieser Verbindung nicht weniger als 2 Gew.-% beträgt und vorzugsweise 5 und 20 Gew.-%, bezogen auf das polymerisierbare Monomere, schwankt.
- (3) Eine Masse aus einem polymerisierbaren Monomeren, einem Härtungsmittel und erforderlichenfalls einem pulverartigen Vinylpolymeren, wobei die vorstehend erwähnte Phosphorsäure- oder Phosphonsäureester Verbindung in das Monomere eingeengt ist und in einer Menge von nicht weniger als 2 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Monomere, vorliegt, und die Menge des Monomeren 30 bis 99 Gew.-% der Masse ausmacht.

Die gewünschte Bindewirkung wird nicht erzielt, wenn die Ester Verbindung unterhalb der vorstehend angegebenen Bereiche vorliegt, während ein Überschuß der Verbindung die Wasserfestigkeit der Masse herabsetzt.

Das in der Masse (1) eingesetzte organische Lösungsmittel ist ein niedrigsiedendes Lösungsmittel, das im wesentlichen keine Reizwirkung auf die Zahnpulpa ausübt, wie beispielsweise Äthanol, Äthyläther oder Chloroform. Das in der Masse (2) eingesetzte polymerisierbare Monomere basiert in zweckmäßiger Weise auf einem hydrophilen Acrylsäureester oder Methacrylsäureester, der eine Affinität zu dem feuchten Zahn ausübt. Bevorzugte Beispiele für derartige Ester sind Hydroxyalkylmethacrylate, wie 2-Hydroxyäthylmethacrylat und 3-Hydroxypropylmethacrylat.

Als Monomeres, das in der Masse (3) verwendet wird, seien zur Erzielung einer verbesserten Härte sowie guter Wasserabsorptionseigenschaften aromatische Methacrylatester erwähnt, wie beispielsweise Bisphenol-A-diglycidylmethacrylat sowie Bisphenol-A-dimethacrylat, außerdem kommen die vorstehend erwähnten polyfunktionellen Methacrylatester in Frage.

Beim Einsatz eines unter erfindungsgemäßer Verwendung hergestellten Klebemittels wird eine bisher

nicht gekannte feste Bindung erzielt. Diese Bindefestigkeit bleibt während einer langen Zeitspanne auch unter den feuchten Bedingungen im Mund aufrechterhalten. Da die Erfindung ohne wesentliche Modifizierungen der bisher in Kliniken und Arztpraxen ausgeübten Methoden zur Erzielung einer festen Bindung mit dem Zahn(material) ausgeführt werden kann, läßt sich diese Verwendung ohne Schwierigkeiten realisieren. Es sei ferner erwähnt, daß die erfindungsgemäß verwendete Phosphorsäure- oder Phosphonsäureester Verbindung nur eine vernachlässigbare orale Toxizität und keine ins Gewicht fallende schädliche Wirkung auf die Pulpa ausübt.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung.

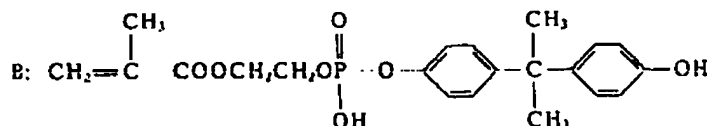
Beispiel 1

Die nachfolgend angegebenen Harzmassen werden auf ihre Bindefestigkeit an Zahnbein und Zahnschmelz getestet.

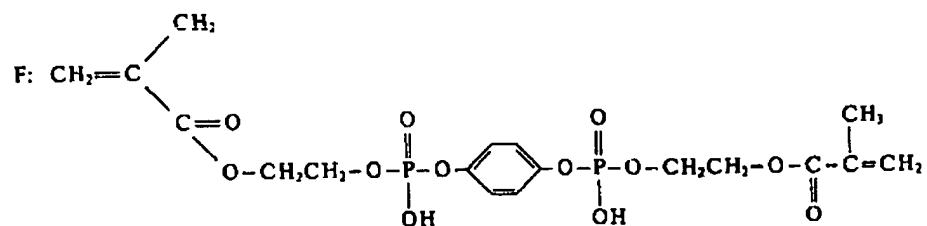
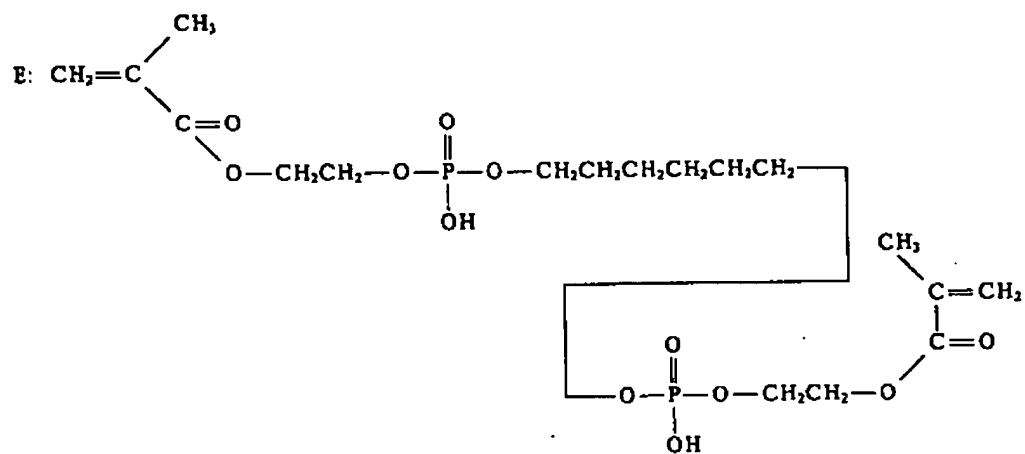
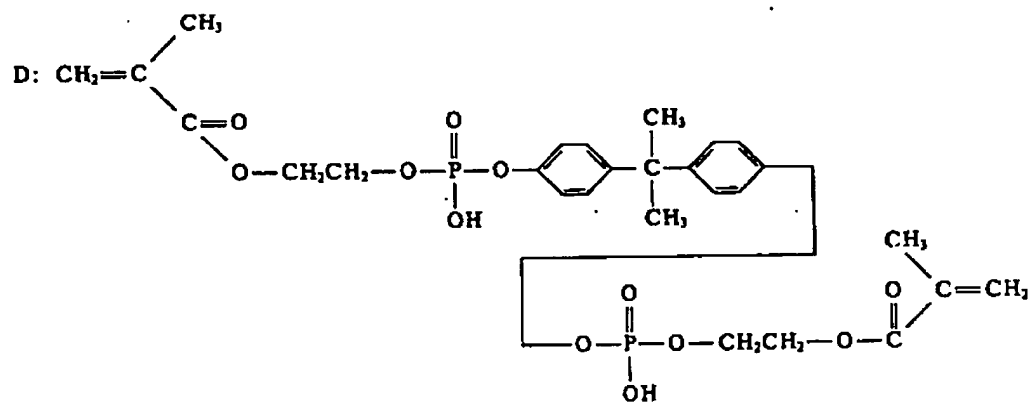
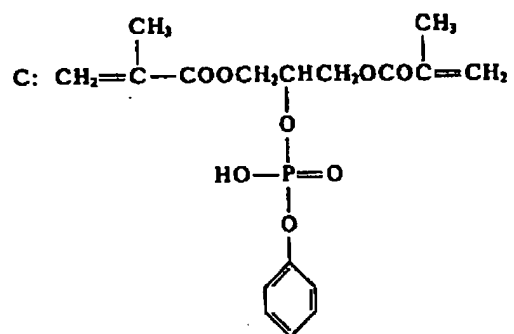
Die Krone eines frischen Rinderzahns oder ein Stal aus frischem Elfenbein wird flach geschliffen und mit einem Schmiergelpapier Nr. 6/0 so lange fertig bearbeitet, bis der Schmelz oder das Zahnbein freiliegt. Dieser Rinderzahn oder der Elfenbeinstab wird in Wasser während einer Zeitspanne von mehr als einem Tag eingetaucht. Unmittelbar vor dem Testen wird die Oberfläche durch Wischen von Feuchtigkeit befreit. Der Schmelz des Rinderzahns wird mit einer 50%igen Phosphorsäure geätzt, mit Wasser gewaschen und durch Abreiben von Feuchtigkeit befreit. Der Rinderzahn sowie der Elfenbeinstab werden mit einer der Testharzmassen überzogen. Ein Acrylharzstab wird auf den Harzüberzug aufgelegt, worauf man den letzteren härten läßt. Anschließend wird das Gefüge in Wasser bei einer Temperatur von 37°C während einer Zeitspanne von 72 Stunden gehalten. Die Proben werden dann aus einandergezogen, um die Bindefestigkeit zu ermitteln. Die durchschnittliche Bindefestigkeit für 8 Proben geht aus der Tabelle 1 hervor.

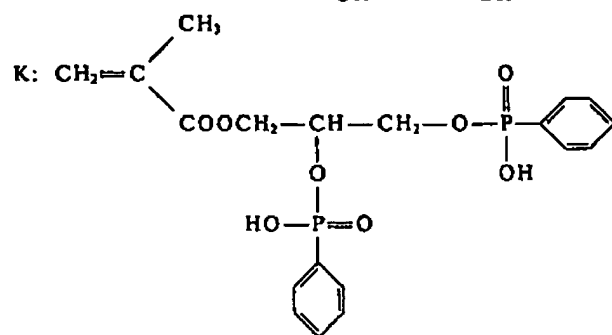
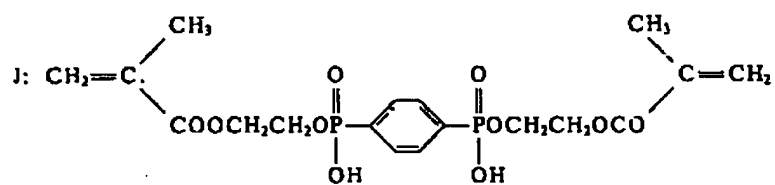
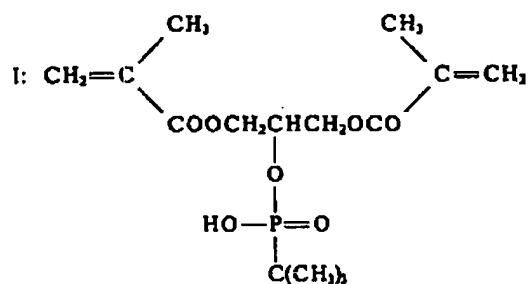
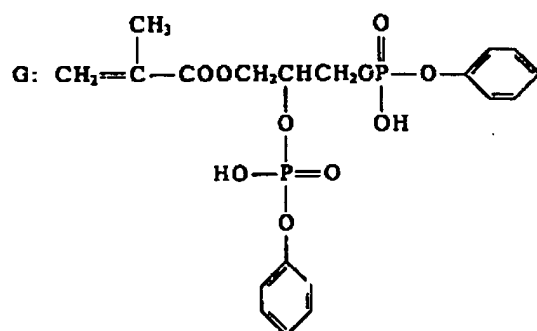
A: Eine Harzmasse aus einer Mischung aus 50 Gewichtsteilen Polymethylmethacrylat (Molekulargewicht 130 000), 40 Gewichtsteilen Methylmethacrylat 10 Gewichtsteilen Äthylenglycoldimethacrylat, 2 Gewichtsteilen Benzoylperoxid, 4 Gewichtsteilen Natriump-toluolsulfonat sowie 2 Gewichtsteilen Dimethyl-p-toluidin.

B-N: Eine Mischung aus 100 Gewichtsteilen der Harzmasse A und 10 Gewichtsteilen einer der folgenden Phosphorsäure- oder Phosphonsäureester Verbindungen:

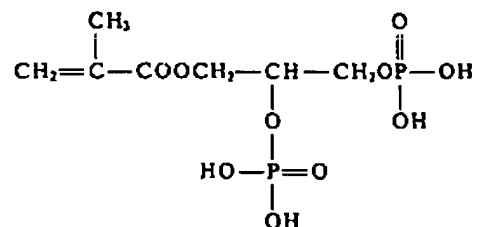


33



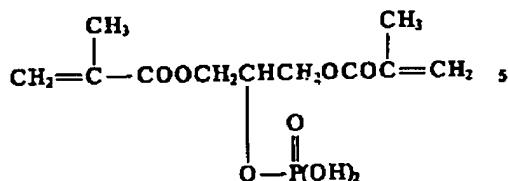


L: (Kontrolle)



37

M: (Kontrolle)



N: (Kontrolle)



Tabelle 1

Harzmasse	Bindefestigkeit, kg/cm ²	
	zu Zahnbein	zu Zahnschmelz
A	32	63
B	121	107
C	160	109
D	151	...
E	138	...
F	146	...
G	154	96
H	170	115
I	90	112
J	163	110
K	187	89
L	21	114
M	25	92
N	79	104

Aus der Tabelle 1 ist zu ersehen, daß diejenigen Klebmittel, die eine Phosphorsäure- oder Phosphonsäureesterverbindung (B-K) enthalten, dem Klebmittel (A), das keine Phosphorsäure- oder Phosphonsäureesterverbindung enthält, bezüglich der Bindeaffinität überlegen sind. Die Tabelle zeigt ferner, daß im Vergleich zu den Phosphorsäureverbindungen (L-N), die von den erfindungsgemäß verwendeten Phosphor- oder Phosphonsäureesterverbindungen bezüglich ihrer chemischen Struktur verschieden sind, zwar kein merklicher Unterschied bezüglich der Bindefestigkeit zu dem Zahnschmelz festzustellen ist, die bei erfindungsgemäßer Verwendung erhaltenen Phosphor- oder Phosphonsäureesterzemente jedoch bezüglich der Bindefestigkeit an dem Zahnbein überlegen sind.

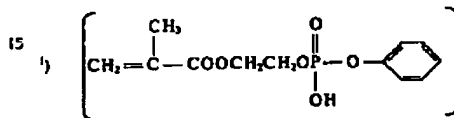
Beispiel 2

Es werden die nachfolgend angegebenen Pulver/Flüssigkeits-Zementssysteme hergestellt, welche Phosphorsäureesterverbindungen enthalten. Es werden Elfenbeinstäbe wie in Beispiel 1 verwendet. Diese Systeme werden auf ihre Bindeaffinität untersucht.

38

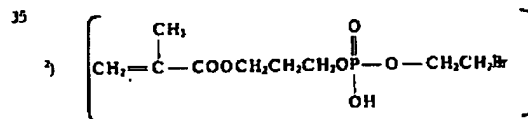
System A

Zwei Gewichtsteile Benzoylperoxid werden zu 98 Gewichtsteilen Polymethylmethacrylatpulver zugegeben, worauf sich ein gründliches Vermischen zur Herstellung einer pulverförmigen Komponente anschließt. Zu 95 Gewichtsteilen Methylmethacrylat werden 5 Gewichtsteile eines sauren 2-Methacryloxyäthylphenylphosphats¹⁾ zusammen mit 2,5 Gewichtsteilen p-Toluolsulfinsäure zur Herstellung einer flüssigen Komponente zugegeben.



System B

Zu 98 Gewichtsteilen Polymethylmethacrylatpulver werden 2 Gewichtsteile Benzoylperoxid zugegeben, worauf sich ein gründliches Vermischen zur Herstellung einer pulverförmigen Komponente anschließt. Zu 95 Gewichtsteilen Methylmethacrylat werden 5 Gewichtsteile eines sauren 2-Methacryloxyäthyl-2-bromäthylphosphats²⁾ zusammen mit 2,5 Gewichtsteilen p-Toluolsulfinsäure zur Herstellung einer flüssigen Komponente gegeben.



Die Bindefestigkeiten betragen 162 kg/cm² im Falle des Systems A und 90 kg/cm² im Falle des Systems B.

Beispiel 3

Überzugsmassen C und D werden in der Weise hergestellt, daß das Phosphorsäureestermonomere mit einem polymerisierbaren Monomeren vermischt werden.

Masse C

Diese Masse wird in der Weise hergestellt, daß 10 Gewichtsteile eines sauren 2-Methacryloxyäthylphenylphosphats mit 90 Gewichtsteilen 2-Hydroxyäthylmethacrylat verdünnt werden.

Masse D

Diese Masse wird in der Weise hergestellt, daß 10 Gewichtsteile eines sauren 2-Methacryloxyäthyl-2-bromäthylphosphats mit 90 Gewichtsteilen 2-Hydroxyäthylmethacrylat vermischt werden.

Getrennt werden die folgenden zwei Arten von Füllpasten aus einem polymerisierbaren Monomeren, einem anorganischen Füllstoff und einem Härtungsmittel hergestellt.

P₁-Paste:

Bisphenol-A-diglycidylmeth-

acrylat (nachfolgend als

Bis-GMA bezeichnet)

Triäthylenglycoldimethacrylat

Mit einem Silan behandeltes

Quarzpulver

N,N-Diäthanol-p-toluidin

16,8 Gew.-Teile

2,8 Gew.-Teile

80,1 Gew.-Teile

0,3 Gew.-Teile

P₂-Paste:

Bis-GMA

Triäthylenglycoldimethacrylat

Mit einem Silan behandeltes

Quarzpulver

Benzoylperoxid

16,8 Gew.-Teile

2,8 Gew.-Teile

80,0 Gew.-Teile

0,4 Gew.-Teile

Mit einer kleinen Bürste wird entweder die Masse C oder die Masse D sparsam auf die Stirnoberfläche eines Elfenbeinstabes aufgebracht. Dann werden die vorstehend beschriebenen zwei Füllpasten während einer Zeitspanne von 30 Sekunden miteinander verknetet und übereinander auf die aufgeschichtete Grundierung aufgebracht. Ein Acrylharzstab wird dann fluchtend auf den Elfenbeinstab Ende an Ende angelegt, worauf das System in situ zur Erzielung einer Bindung zwischen den Stäben gehärtet wird. Die Bindefestigkeit wird nach der vorstehend beschriebenen Methode bestimmt. Die Bindefestigkeit beträgt 120 kg/cm², wenn die Masse C als Grundierüberzug verwendet wird, und 110 kg/cm² im Falle der Masse D. Bei einem Vergleichsversuch wird weder die Masse C noch die Masse D eingesetzt. Es wird keine Bindung zwischen dem Füllmaterial und dem Zahnbein festgestellt.

Ein gezogener menschlicher Backenzahn wird mit einer Luftturbine zur Erzeugung einer Kavität mit einem Durchmesser von ungefähr 4 mm und einer Tiefe von 3,5 mm in dem Halsteil des Zahnes ausgebohrt, worauf der Schmelz des Zahnes mit einer 50%igen wässrigen Phosphorsäure geätzt und gut mit Wasser gespült wird. Dann wird die Kavität mit einem Luftstrom getrocknet. Nachdem ein dünner Überzug aus der Masse C oder der Masse D auf die Wand der Kavität aufgebracht worden ist, wird die vorstehend beschriebene gemischte Füllpaste in diese Kavität

eingefüllt. Die Härtingszeit beträgt 4 Minuten. Der Zahn wird in Fuchsinlösungen mit 0 und 60°C abwechselnd 60mal eingetaucht, wobei jede Eintauchung 1 Minute dauert. Die Randabdichtungswirkung wird anhand des Eindringens des Farbstoffs untersucht. Der Test zeigt, daß kein Farbstoff eindringt.

Beispiel 4

14,5 Gewichtsteile Bis-GMA, 3,0 Gewichtsteile Neopentylglycoldimethacrylat, 1,8 Gewichtsteile eines sauren 2-Methacryloxyäthylphenylphosphats, 80,7 Gewichtsteile des gleichen mit einem Silan behandelten Quarzpulvers, das zur Durchführung des Beispiels 3 verwendet worden ist, und 0,5 Gewichtsteile Benzoylperoxid werden zu einer Paste verknetet. Unmittelbar vor der Verwendung wird p-Toluolsulfinsäure in einer Menge von 1,0 Gewichtsteilen, bezogen auf das Gesamtgewicht, zugesetzt. Diese Füllmasse härtet in ungefähr 5 Minuten.

Nach der in Beispiel 3 beschriebenen Methode wird die vorstehend beschriebene Füllmasse in einen extrahierten Backenzahn eingefüllt, worauf die Randabdichtungswirkung um die Kavität herum untersucht wird. Man stellt kein Eindringen des Farbstoffes fest, so daß die Masse eine ausgezeichnete Abdichtungswirkung ausübt. Demgegenüber wird bei Verwendung einer Füllmasse, welche nicht die Phosphorsäureester-Verbindung enthält, unter den gleichen Bedingungen, wie sie vorstehend beschrieben worden sind, in vielen Fällen eine Eindringtiefe des Farbstoffes festgestellt, welche den Boden der Kavität erreicht, so daß nur eine schlechte Abdichtungswirkung erzielt wird.

Beispiel 5

Die folgenden Komponenten E und F werden als kalthärtendes Pulver/Flüssigkeits-Harzsystem hergestellt.

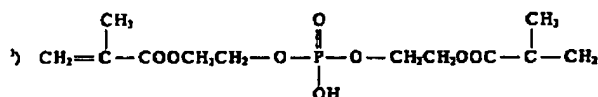
Komponente E

95 Gewichtsteile Polymethylmethacrylat (Molekulargewicht 250 000) werden mit 3 Gewichtsteilen Natriump-Toluolsulfonat und 2 Gewichtsteilen Dibenzoylperoxid zur Herstellung einer pulverförmigen Komponente vermischt.

Komponente F

80 Gewichtsteile Methylmethacrylat werden mit 10 Gewichtsteilen Äthylenglycoldimethacrylat, 9 Gewichtsteilen eines sauren Bis-(2-methacryloxy-

äthyl)phosphats¹⁾ und 1 Gewichtsteil N,N'-Diäthanol-p-toluidin zur Herstellung einer flüssigen Komponente vermischt.



Gleiche Gewichtsteile der Komponenten E und F werden in ein Glasgefäß eingefüllt und miteinander während einer Zeitspanne von 1 Minute verrührt. Die erhaltene Mischung wird auf die Stirnfläche eines Elfenbeinstabes sowie eines Acrylharzstabes aufgestrichen, worauf die zwei Stirnflächen fluchtend gegenein-

andergelegt werden. Die Bindefestigkeit zwischen den Stäben, die nach der vorstehend beschriebenen Methode ermittelt wird, geht aus der Tabelle 2 hervor. Auch nach einem längeren Eintauchen in Wasser wird eine stabile hochfeste Bindefestigkeit festgestellt.

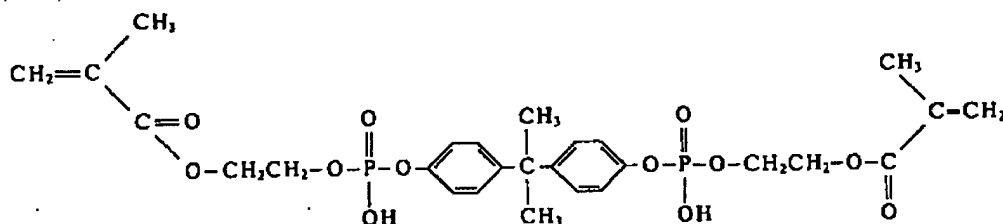
Tabelle 2

Zahl der Tage des Eintauchens in Wasser mit 37°C	1 Tag	7 Tage	30 Tage	90 Tage
Durchschnittliche Bindefestigkeit, kg/cm ²	150 ± 45	173 ± 47	138 ± 50	165 ± 65

Beispiel 6

40 Gewichtsteile Diäthylenglycoldimethacrylat werden gut mit 60 Gewichtsteilen Bisphenol-A-diglycidylmethacrylat und 330 Gewichtsteilen eines mit einem Silan behandelten α-Quarzpulvers (Teilchendurchmes-

ser 10 bis ungefähr 50 µm) vermischt, worauf die Mischung in zwei gleiche Teile aufgeteilt wird. Einer der Hälften werden 10 Gewichtsteile der Verbindung der Formel



zusammen mit zwei Gewichtsteilen Benzoylperoxid zugesetzt. Der anderen Hälfte werden zwei Gewichtsteile N,N-Dimethyl-p-toluidin zusammen mit 2 Gewichtsteilen Natrium-p-toluolsulfonat zugesetzt. Vor der Verwendung werden gleiche Portionen der zwei Pasten gründlich miteinander verknetet, zwischen Elfenbeinstäbe eingebracht und in situ härten gelassen. Die Erhärtung der gemischten Paste beginnt ungefähr 3 Minuten nach dem Vermischen und ist nach ungefähr 10 Minuten beendet. Die verbundenen Elfenbeinstäbe werden während einer Zeitspanne von 3 Tagen in Wasser mit 37°C gehalten, worauf die Bindefestigkeit mittels einer Instron-Zugfestigkeitstestvorrichtung gemessen wird. Da zwischen den Proben einige Unterschiede bestehen, schwanken die Bindefestigkeiten für 10 Stäbe von 108 bis 190 kg/cm², wobei der Mittelwert bei 178 kg/cm² liegt.

Portionen der vorstehend beschriebenen zwei Pasten werden miteinander vermischt und in eine Nr.-1-Kavität nach einer Phosphorsäureätzung eingefüllt, die aus einem extrahierten Zahn ausgebohrt worden ist. Derartige Proben werden einem Test unterzogen, der darin besteht, die Proben abwechselnd in wäßrige Farbstoffbäder mit 4 und 60°C jeweils insgesamt 100mal einzutauchen, wobei jedes Eintauchen 1 Minute dauert. Praktisch keine der getesteten Proben läßt ein Eindringen des Farbstoffs in das Zahnbein erkennen, worauf auf eine zufriedenstellende und verbesserte Bindung zwischen dem Zahn und dem Füllmaterial geschlossen werden kann.

Beispiel 7

20 Gewichtsteile der Phosphorsäureester-Verbindung, die zur Durchführung des Beispiels 6 verwendet wird, werden mit einer viskosen Flüssigkeit vermischt, die aus 30 Gewichtsteilen Tetraäthylenglycoldimethacrylat, 10 Gewichtsteilen Hydroxyäthylmethacrylat, 60 Gewichtsteilen Methylmethacrylat und 20 Gewichtsteilen Polymethylmethacrylat (Molekulargewicht 130 000) besteht. Die erhaltene flüssige Masse wird dazu verwendet, die mit Phosphorsäure geätzten Wände von Kavitäten in gezogenen Zähnen zu überziehen. Diese Kavitäten sind durch die Entfernung des zerfallenen Teils des Zahnbeins gebildet worden und weisen keine eine Festhaltung bedingende Form auf. Dann wird ein im Handel erhältliches Verbundharz in die Kavitäten

eingefüllt. Diese Zahnproben werden anschließend einem Test unterzogen, der dem in Beispiel 6 beschriebenen ähnlich ist. Die Ergebnisse zeigen eine äußerst zufriedenstellende Randabdichtungswirkung.

Beispiel 8

10 Gewichtsteile der gleichen Phosphorsäureester-Verbindung, die zur Durchführung des Beispiels 6 verwendet worden ist, werden in eine viskose Flüssigkeit eingetaucht, die aus 10 Gewichtsteilen Tetraäthylenglycoldimethacrylat, 90 Gewichtsteilen Methylmethacrylat und 20 Gewichtsteilen Polymethylmethacrylat (Molekulargewicht 130 000) besteht.

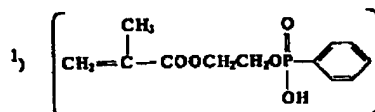
Dieser Flüssigkeit wird 1 Gew.-% Benzoylperoxid zusammen mit 1 Gew.-% Dimethyl-p-toluidin und 3 Gew.-% Natrium-p-toluolsulfonat zugesetzt. Die Mischung wird auf die Oberfläche eines Zahnes aufgebracht, worauf eine aus einem Polycarbonat bestehende Zahnklammer auf den überzogenen Zahn gepaßt wird. Die Bindung zwischen dem Zahn und der Klammer ist äußerst zufriedenstellend und bleibt während einer langen Zeitspanne stabil.

Beispiel 9

Als Pulver/Flüssigkeits-Zementssysteme werden die Massen G und H unter Einsatz verschiedener Phosphorsäuremonomere hergestellt.

System G

Zu 100 Gewichtsteilen Polymethylmethacrylatpulver werden 2 Gewichtsteile Benzoylperoxid zusammen mit 3 Gewichtsteilen Natrium-p-toluolsulfonat gegeben, worauf die Mischung gut zur Herstellung einer pulverartigen Komponente verrührt wird. Einer Mischung aus 80 Gewichtsteilen Methylmethacrylat und 10 Gewichtsteilen Äthylenglycoldimethacrylat werden 10 Gewichtsteile 2-Methacryloxyäthylphenylphosphonsäure¹⁾ zusammen mit 1,0 Gewichtsteilen N,N'-Diäthanol-p-toluidin zur Herstellung einer flüssigen Komponente zugegeben.



System H

Zu 100 Gewichtsteilen Polymethylmethacrylatpulver werden 2 Gewichtsteile Benzoylperoxid zusammen mit 3 Gewichtsteilen Natrium-p-toluolsulfonat zugegeben, worauf die Mischung gut zur Herstellung einer pulverartigen Komponente vermischt wird. Zu einer Mischung aus 80 Gewichtsteilen Methylmethacrylat und 10 Gewichtsteilen Äthylenglycoldimethacrylat werden 10 Gewichtsteile 2-Methacryloxyäthylisobutylphosphonsäure ⁷⁾ zusammen mit 1,0 Gewichtsteilen N,N'-Diäthanol-p-toluidin zur Herstellung einer flüssigen Komponente gegeben. Gleiche Portionen (bezogen auf das Gewicht) des Pulvers sowie der Flüssigkeit des vorstehend beschriebenen Systems G oder H werden miteinander verknetet, worauf die Mischung dazu verwendet wird, die Stirnfläche eines rechtwinkligen Elfenbeinstabes unter Erzeugung eines relativ dicken Überzuges zu überziehen. Ein rechtwinkliger Acrylharzstab mit einer Querschnittsfläche von 10 x 10 mm wird fluchtend gegen die in der vorstehend beschriebenen Weise überzogene Oberfläche gelegt, worauf das System in situ härten gelassen wird.



Die verbundenen Stäbe werden während einer Zeitspanne von 48 Stunden in Wasser mit einer Temperatur von 37°C eingetaucht, worauf die Bindefestigkeit unter Verwendung eines Autographen ermittelt wird.

Im Falle des Systems G beträgt die durchschnittliche Bindefestigkeit 160 kg/cm², während das System H eine durchschnittliche Bindefestigkeit von 148 kg/cm² ergibt. Diese Werte sind beträchtlich höher als der Durchschnittswert von 35 kg/cm² im Falle der entsprechenden Systeme G und H, die keine Phosphonsäureester Verbindung enthalten.

Beispiel 10

Ein nachfolgend näher erläutertes System, welches eine erfindungsgemäße Phosphonsäureester Verbindung enthält, wird hergestellt:

Komponente I

Bisphenol-A-diglycidyl-dimethacrylat	14,3 Gew.-Teile
2-Methacryloxyäthylphenylphosphonsäure	4,4 Gew.-Teile
Triäthylenglycoldimethacrylat	3,3 Gew.-Teile
Mit einem Silan behandeltes α-Quarzpulver	77,5 Gew.-Teile
Benzoylperoxid	0,45 Gew.-Teile
Hydrochinonmonomethyläther	0,05 Gew.-Teile

Komponente J

Bisphenol-A-diglycidyl-dimethacrylat	18,7 Gew.-Teile
Triäthylenglycoldimethacrylat	3,3 Gew.-Teile
Mit einem Silan behandeltes α-Quarzpulver	77,2 Gew.-Teile
Natrium-p-toluolsulfonat	0,55 Gew.-Teile
N,N'-Diäthanol-p-toluidin	0,2 Gew.-Teile
Hydrochinonmonomethyläther	0,05 Gew.-Teile

Gleiche Portionen, bezogen auf das Gewicht, der Komponente I und der Komponente J werden gründlich miteinander verknetet. Das erhaltene System härtet in 3 Minuten.

Dann wird die Bindefestigkeit bestimmt, die unter Verwendung der verkneteten Paste bei Anwendung auf einen Elfenbeinstab ermittelt wird. Die Bindefestigkeit beträgt nach einem 24 Stunden dauernden Eintauchen in Wasser 95 kg/cm². Ein gezogener gesunder menschlicher Vorderzahn wird routinemäßig mit einer Luftturbinen unter Bildung einer Kavität mit einem Durchmesser von 3 mm und einer Tiefe von 2 mm ausgebohrt, worauf der Schmelz mit einer 50%igen wässrigen Phosphorsäure geätzt, mit Wasser gespült und mit einem Luftstrom getrocknet wird. Gleiche Gewichtsmengen der Komponente I und Komponente J werden verknetet, worauf die erhaltene Paste in die Kavität eingefüllt wird. Die Zahnprobe wird in wässrige Fuchsinlösungen mit 0 und 60°C abwechselnd insgesamt 60mal eingetaucht, wobei jeder Tauchvorgang während einer Zeitspanne von 1 Minute durchgeführt wird. Dieser Test ergibt im wesentlichen keinerlei Anzeichen eines Eindringens des Farbstoffs.

Beispiel 11

10 Gewichtsteile 2-Methacryloxyäthylphenylphosphonsäure werden mit einer Flüssigkeit vermischt, die aus 30 Gewichtsteilen Tetraäthylenglycoldimethacrylat, 40 Gewichtsteilen 2-Hydroxyäthylmethacrylat und 20 Gewichtsteilen Methylmethacrylat besteht.

Dieser Flüssigkeit werden 3 Gew.-% Natrium-p-toluolsulfonat zugesetzt. Nach einem gründlichen Vermischen wird die Mischung auf die Stirnflächen von benetzten Elfenbeinstäben mit einer kleinen Bürste zur Erzeugung eines dünnen Überzugs aufgebracht. Dann werden gleiche Teile im Handel erhältlicher Pasten gründlich miteinander vermischt, zwischen die Stäbe eingebracht und härten gelassen. Die vorstehend beschriebene Methode ergibt eine feste Bindung. Die miteinander verbundenen Stäbe werden in Wasser mit einer Temperatur von 37°C während einer Zeitspanne von 1 bis 30 Tagen gehalten, worauf die Bindefestigkeitswerte bestimmt werden. Die Ergebnisse gehen aus der Tabelle 3 hervor.

Tabelle 3

Anzahl der Tage des Eintauchens in Wasser	1	14	30
Bindefestigkeit, kg/cm ²	155	142	151

Die vorstehend beschriebene Masse wird zur Überziehung der Kavität eines gezogenen gesunden menschlichen Vorderzahnes nach der vorstehend beschriebenen Weise verwendet. Der Zahn wird anschließend einem Test unterzogen, der dem in Beispiel 6 beschriebenen Test ähnlich ist. Das Ergebnis ist eine ausgezeichnete Randabdichtung.

Beispiel 12

Die Oberfläche eines gezogenen gesunden Zahnes wird mit einer 50%igen Phosphorsäurelösung behandelt

und gut mit Wasser gespült. 10 Gewichtsteile (2-Methacryloxyäthyl)- β -naphthylphosphonsäure ¹⁾ werden mit 10 Gewichtsteilen Tetraäthylenglycoldimethacrylat, 80 Gewichtsteilen Methylmethacrylat und 30 Gewichtsteilen Polymethylmethacrylat (Molekulargewicht 130 000) vermischt.



Dieser Flüssigkeit wird 1 Gew.-% Benzoylperoxid zusammen mit 1 Gew.-% Dimethyl-p-toluidin sowie 3% Natrium-p-toluolsulfonat zugegeben. Nach einem gründlichen Vermischen wird die Mischung auf die Oberfläche des vorstehend beschriebenen Zahnes aufgebracht. Dann wird eine aus einem Polycarbonat bestehende Zahnklammer auf den überzogenen Zahn aufgesetzt. Dabei wird eine ausgezeichnete Bindung zwischen dem Zahn und der Klammer erzielt. Die Bindefestigkeit ist während einer langen Zeitspanne stabil.

Beispiel 13

Die folgenden Komponenten werden zur Herstellung eines aus zwei Flüssigkeiten bestehenden Zementsystems für Auskleidungszwecke sowie eines Zweipastenverbundharzsystems hergestellt:

Komponente K (flüssig)

Saures 2-Methacryloxyäthylphenylphosphat	20 Gew.-Teile
Bisphenol-A-diglycidylmethacrylat	10 Gew.-Teile
Neopentylglycoldimethacrylat	60 Gew.-Teile
Methacrylsäure	10 Gew.-Teile
Benzoylperoxid	3 Gew.-Teile
Hydrochinonmonomethyläther	0,05 Gew.-Teile

Komponente L (flüssig)

2-Hydroxyäthylmethacrylat	40 Gew.-Teile
Bisphenol-A-diglycidylmethacrylat	40 Gew.-Teile
Diäthylenglycoldimethacrylat	20 Gew.-Teile
Natriumbenzolsulfonat	2 Gew.-Teile
N,N-Diäthanol-p-toluidin	3 Gew.-Teile
Hydrochinonmonomethyläther	0,05 Gew.-Teile

Komponente M

Die gleiche Paste wie die Paste P₁, die zur Durchführung des Beispiels 3 verwendet worden ist.

Komponente N

Die gleiche Paste wie die Paste P₂, die zur Durchführung des Beispiels 3 verwendet worden ist.

In einem gezogenen Zahn wird eine Kavität von ungefähr 2 mm im Durchmesser sowie mit einer Tiefe von 4 mm gebildet. Die Kavität sowie der Schmelzteil um die Kavität werden mit der Paste überzogen, welche 50% der sauren wäßrigen Phosphorsäurelösung und 10 Gew.-% Aerosil[®], das der Lösung zugesetzt worden ist, enthält. Dann erfolgt ein Spülen mit Wasser nach 1 Minute und ein Trocknen mit einem Luftstrom. Gleiche Gewichtsportionen der Komponente K und der Komponente L werden zum Überziehen der Wand der Kavität sowie des Schmelzteils um die Kavität herum vermischt. Gleiche Gewichtsteile der Komponente M sowie der Komponente N werden miteinander verkne-

tet und in die Kavität eingefüllt. Nach 5 Minuten wird die gefüllte Kavität mit einem Diamantwerkzeug und dann mit einem pastenähnlichen Fertigbearbeitungsmittel poliert. Der Zahn kann, was die ästhetischen sowie die mechanischen Eigenschaften betrifft, als durch diese Behandlung perfekt repariert angesehen werden. Außerdem wird eine äußerst zufriedenstellende Randabdichtung festgestellt.

APPENDIX B

DIALOG patent family search and corresponding U.S. patent(s).

2/39/1

DIALOG(R) File 345:Inpadoc/Fam.& Legal Stat
(c) 2003 EPO. All rts. reserv.

3842024

Basic Patent (No,Kind,Date): GB 2089807 A1 820630 <No. of Patents: 006>

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applic No	Kind	Date
DE 3150285	A1	820715	DE 3150285	A	811218
GB 2089807	A1	820630	GB 8138046	A	811217 (BASIC)
GB 2089807	B2	831130	GB 8138046	A	811217
JP 57106688	A2	820702	JP 80181063	A	801220
JP 82049557	B4	821022	JP 80181063	A	801220
US 4383052	A	830510	US 330604	A	811214

Priority Data (No,Kind,Date):

JP 80181063 A 801220

PATENT FAMILY:

GERMANY (DE)

Patent (No,Kind,Date): DE 3150285 A1 820715

1-METHACRYLOXYAETHAN-1,1-DIPHOSPHONSAEURE UND DEREN SALZE SOWIE DIESE
VERBINDUNGEN ENTHALTENDE ZAHNZEMENTMASSEN (German)

Patent Assignee: LION CORP (JP)

Author (Inventor): HIGO MORIAKI (JP); KIKUCHI YASUO (JP); KITO
SHINYA (JP); SUZUKI SHIN-ICHI (JP); TODA HARUHIKO (JP)

Priority (No,Kind,Date): JP 80181063 A 801220

Applic (No,Kind,Date): DE 3150285 A 811218

IPC: * C07F-009/38; A61K-006/08; C08F-030/02

CA Abstract No: * 97(23)198376W

Language of Document: German

GERMANY (DE)

Legal Status (No,Type,Date,Code,Text):

DE 3150285	P	801220	DE AA	PRIORITY (PATENT APPLICATION) (PRIORITAET (PATENTANMELDUNG))
			JP 80181063	A 801220
DE 3150285	P	811218	DE AE	DOMESTIC APPLICATION (PATENT APPLICATION) (INLANDSANMELDUNG (PATENTANMELDUNG))
			DE 3150285	A 811218
DE 3150285	P	820715	DE A1	LAYING OPEN FOR PUBLIC INSPECTION (OFFENLEGUNG)
DE 3150285	P	890316	DE 8141	DISPOSAL/NO REQUEST FOR EXAMINATION (ERLEDIGT WEGEN NICHTSTELLUNG DES PRUEFUNGSANTRAGS)

GREAT BRITAIN (GB)

Patent (No,Kind,Date): GB 2089807 A1 820630

1-METHACRYLOXYETHANE-1 1-DIPHOSPHONIC ACID AND ITS SALTS AND DENTAL
ADHESIVE COMPOSITION CONTAINING SAME (English)

Patent Assignee: LION CORP

Priority (No,Kind,Date): JP 80181063 A 801220

Applic (No,Kind,Date): GB 8138046 A 811217

National Class: * C2P; C3P; C3Y

IPC: * C07F-009/38; C08F-030/02

Derwent WPI Acc No: ; C 82-52969E

Language of Document: English

Patent (No,Kind,Date): GB 2089807 B2 831130

1-METHACRYLOXYETHANE-1 1-DIPHOSPHONIC ACID AND ITS SALTS AND DENTAL
ADHESIVE COMPOSITION CONTAINING SAME (English)

Patent Assignee: LION CORP

Priority (No,Kind,Date): JP 80181063 A 801220

Applic (No,Kind,Date): GB 8138046 A 811217

National Class: * C2P; C3P; C3Y
IPC: * C07F-009/38; C08F-030/02
Language of Document: English

GREAT BRITAIN (GB)

Legal Status (No,Type,Date,Code,Text):

GB 2089807	P	801220	GB AA	PRIORITY (PATENT)
			JP 80181063	A 801220
GB 2089807	P	811217	GB AE	APPLICATION DATA (APPL. DATA)
			GB 8138046	A 811217
GB 2089807	P	820630	GB A1	APPLICATION PUBLISHED
GB 2089807	P	831130	GB PG	PATENT GRANTED
GB 2089807	P	890809	GB PCNP	PATENT CEASED THROUGH NON-PAYMENT OF RENEWAL FEE

JAPAN (JP)

Patent (No,Kind,Date): JP 57106688 A2 820702
1-METHACRYLOXYETHANE-1,1-DIPHOSPHONIC ACID (English)
Patent Assignee: LION CORP
Author (Inventor): HIGO MORIAKI; KIKUCHI YASUO; KITOU SHINYA; SUZUKI SHINICHI; TODA HARUHIKO
Priority (No,Kind,Date): JP 80181063 A 801220
Applic (No,Kind,Date): JP 80181063 A 801220
IPC: * C07F-009/38
JAPIO Reference No: * 060197C000057
Language of Document: Japanese
Patent (No,Kind,Date): JP 82049557 B4 821022
Priority (No,Kind,Date): JP 80181063 A 801220
Applic (No,Kind,Date): JP 80181063 A 801220
IPC: * C07F-009/38; A61K-006/00
Language of Document: Japanese

UNITED STATES OF AMERICA (US)

Patent (No,Kind,Date): US 4383052 A 830510
1-METHACRYLOXYETHANE-1,1-DIPHOSPHONIC ACID AND ITS SALTS AND DENTAL ADHESIVE COMPOSITION CONTAINING SAME (English)
Patent Assignee: LION CORP (JP)
Author (Inventor): HIGO MORIAKI (JP); KIKUCHI YASUO (JP); KITOH SHINYA (JP); SUZUKI SHIN-ICHI (JP); TODA HARUHIKO (JP)
Priority (No,Kind,Date): JP 80181063 A 801220
Applic (No,Kind,Date): US 330604 A 811214
National Class: * US 523118000
IPC: * C08K-005/10; C08K-005/50
Language of Document: English

UNITED STATES OF AMERICA (US)

Legal Status (No,Type,Date,Code,Text):

US 4383052	P	801220	US AA	PRIORITY (PATENT)
			JP 80181063	A 801220
US 4383052	P	811214	US AE	APPL. DATA (PATENT)
			US 330604	A 811214
US 4383052	P	811214	US AS02	ASSIGNMENT OF ASSIGNOR'S INTEREST LION CORPORATION, NO. 3-7, 1-CHOME, HONJO, SUMIDA-KU, TOKYO, JAPAN ; HIGO, MORIAKI : 19811124; KIKUCHI, YASUO : 19811124; KITOH, SHINYA : 19811124; SUZUKI, SHIN-ICHI : 19811124; TODA, HARUH : 19811124
US 4383052	P	830510	US A	PATENT
US 4383052	P	950718	US FP	EXPIRED DUE TO FAILURE TO PAY MAINTENANCE FEE 950510

⑤ BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑪ **DE 31 50 285 A 1**

⑥ Int. Cl. 3:

C07 F 9/38

A 61 K 6/08

C 08 F 30/02

⑲ Aktenzeichen:
⑳ Anmeldetag:
㉑ Offenlegungstag:

P 31 50 285.7
18. 12. 81
15. 7. 82

③① Unionspriorität: ②③ ③①
20.12.80 JP P65-181083

⑦① Anmelder:
Lion Corp., Tokyo, JP

⑦④ Vertreter:
Ter Meer, N., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Müller, F., Dipl.-Ing.,
8000 München; Steinmeister, H., Dipl.-Ing., Pat.-Anw., 4800
Bielefeld

⑦② Erfinder:

Higo, Moriaki; Kikuchi, Yasuo, Kanagawa, JP; Ktoh,
Shinya, Hiratsuka, Kanagawa, JP; Suzuki, Shin-ichi; Toda,
Haruhiko, Odawara, Kanagawa, JP

⑤④ **1-Methacryloxyäthan-1,1-diphosphonsäure und deren Salze sowie diese Verbindungen enthaltende
Zahnzementmassen**

Es werden 1-Methacryloxyäthan-1,1-diphosphonsäure und
deren Salze, die eine verbesserte Haftung an Zahnschubstan-
zen zeigen, sowie eine Zahnklebstoffmasse oder Zahnze-
mentmasse beschrieben, die diese Verbindungen als polyme-
risierbares Monomeres enthalten. (31 50 285)

DE 31 50 285 A 1

ORIGINAL INSPECTED

18.12.81

PATENTANWÄLTE TER MEER-MÜLLER-STEINMEISTER

Beim Europäischen Patentamt zugelassene Vertreter — Professional Representatives before the European Patent Office
Mandataires agréés près l'Office européen des brevets

Dipl.-Chem. Dr. N. ter Meer
Dipl.-Ing. F. E. Möller
Triftstrasse 4,
D-8000 MÜNCHEN 22

Dipl.-Ing. H. Steinmeister
Artur-Ladebeck-Strasse 51
D-4800 BIELEFELD 1

tM/cb

FAP-1 3

18. Dezember 1981

LION CORPORATION

No. 3-7, 1-chome, Honjo
Sumida-ku, Tokyo/Japan

1-Methacryloxyäthan-1,1-diphosphonsäure und deren
Salze sowie diese Verbindungen enthaltende Zahn-
zementmassen

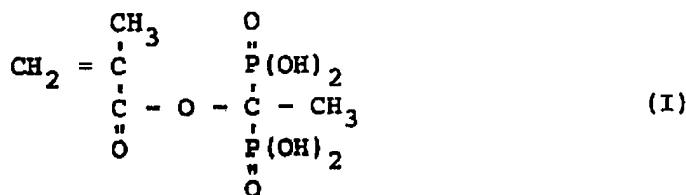
Priorität: 20. Dezember 1980, Japan, Nr. 55-181063

P a t e n t a n s p r ü c h e

5

1.

1-Methacryloxyäthan-1,1-diphosphonsäure der Formel



10

und deren Salze.

2. Zahnzementmasse, d a d u r c h g e k e n n -
z e i c h n e t , daß sie mindestens eine Verbindung ge-
mäß Anspruch 1 enthält.

B e s c h r e i b u n g

Die Erfindung betrifft eine neue Verbindung, nämlich 1-Methacryloxyäthan-1,1-diphosphonsäure und deren Salze sowie deren Verwendung als polymerisierbares Monomeres in Zahnzementmassen oder Zahnklebstoffmassen, bzw. diese Verbindungen enthaltende Zahnzementmassen.

Zur Behandlung von Zahnkaries wurden als Ersatz für herkömmliche Zahnzemente, wie Zinkphosphatzement und Silikat-zement, Verbundharze entwickelt. In jüngster Zeit wurden verbesserte Verbundharze geschaffen, die wegen ihrer verminderten Wasserabsorptionseigenschaften und ihres geringen Abbaus während einer längeren Zeitdauer stabil sind und die sich in ihrer Farbe nur sehr wenig von natürlichen Zähnen unterscheiden.

Da die Verbundharze im wesentlichen nicht an dem Zahnschmelz oder Dentin anhaften, besteht die Möglichkeit, daß sich mit der Zeit ein Spalt zwischen dem Hohlraum in dem Zahn oder der Zahnkavität und dem darin eingebetteten Verbundharz ergibt. Dieser Spalt erleichtert die Ausbildung von Sekundärkaries, was zur Folge hat, daß schließlich das als Füllung verwendete Verbundharz aus dem Zahnhohlraum herausfällt.

Zur Verbesserung der Haftung zwischen dem Verbundharz und der Hohlraumwandung wurde bereits eine Vielzahl von Haftungs-promotoren oder Klebstoffbeschichtungen entwickelt. Es wurden weiterhin klebende oder haftende, Karies verhindernde Füllungsmaterialien, orthodontische Klebstoffe für das Ausrichten ungleichmäßig angeordneter Zähne und andere Zahnklebstoffmassen vorgeschlagen, die lediglich darauf abzielen, eine feste Haftung an den Zahnsubstanzen zu ermöglichen. Die meisten Produkte dieser Art besitzen Probleme im Hinblick auf ihre Beständigkeit im

Mund und ihre leichte Handhabbarkeit, wobei nur wenige Materialien während einer längeren Zeitdauer in einer feuchten, Temperaturschwankungen ausgesetzten Umgebung, wie dem Mund, fest anhaften.

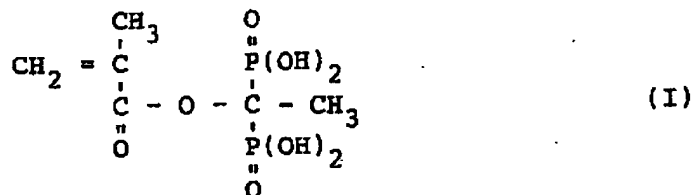
5

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht nun darin, neue Verbindungen zu schaffen, die eine verbesserte Haftung an dem Zahnmaterial zeigen und die mit Vorteil als polymerisierbare Monomeren in Zahnzementmassen oder Zahnklebstoffmassen verwendet werden können.

10

Diese Aufgabe wird nun durch die erfindungsgemäße neue Verbindung, nämlich 1-Methacryloxyäthan-1,1-diphosphonsäure der Formel (I)

15



20

und deren Salze gelöst.

Es hat sich gezeigt, daß die durch Polymerisieren oder Aushärten der Verbindung der Formel I oder deren Salze erhaltenen gehärteten Produkte eine verbesserte Haftung an den Zähnen zeigen, selbst in Gegenwart von Wasser. Die Polymeren der Verbindung der Formel I oder die Copolymeren der Verbindung der Formel I mit anderen Monomeren zeigen, wenn sie als Zahnfüllungsmaterial verwendet werden, eine feste Haftung an der Wandung des Zahnhohlraums, so daß sich weder Spalte ausbilden noch das Füllungsmaterial wegen einer schlechten Haftung an der Wandung herausfällt. Wenn diese Materialien als Grundierung oder Klebstoff für ein Füllmaterial, wie ein Verbundharz, verwendet werden,

35

ergeben sie eine verbesserte Randdichtung, so daß die Sekundärkaries in wirksamer Weise verhindert wird. Diese vorteilhaften Eigenschaften sind sowohl der Verbindung der Formel I als auch dessen Salzen eigen, so daß die erfindungsgemäßen Verbindungen mit Vorteil als polymerisierbar: Monomere in Zahnzementmassen oder Zahnklebstoffmassen verwendet werden können.

Gegenstand der Erfindung sind daher auch Zahnzementmassen oder Zahnklebstoffmassen, die mindestens eine Verbindung aus der Gruppe enthalten, die die 1-Methacryloxyäthan-1,1-diphosphonsäure der obigen Formel I und deren Salze umfaßt.

Die erfindungsgemäße 1-Methacryloxyäthan-1,1-diphosphonsäure ist eine Substanz, die in Form eines wasserlöslichen farblosen Öls vorliegt und die oben angegebene allgemeine Formel I und die nachstehend angesprochenen Infrarotspektren und NMR-Spektren aufweist.

Die erfindungsgemäße Verbindung kann man nach an sich bekannten Verfahrensweisen herstellen, wie sie in der Literatur beschrieben sind, beispielsweise in "Jikken Kagaku Koza (Experimental Chemistry Lecture)", Vol. 19, Maruzen Co., Ltd. (20. Mai 1957), 471 bis 482 und "Shin Jikken Kagaku Koza (New Experimental Chemistry Lecture)" Vol. 14, Maruzen Co., Ltd. (20. Oktober 1975), 1000 bis 1062. Beispielsweise kann man die erfindungsgemäßen Verbindungen dadurch herstellen, daß man Methacrylsäure mit 1-Hydroxyäthan-1,1-diphosphonsäure oder Methacrylsäureanhydrid mit 1-Hydroxyäthan-1,1-diphosphonsäure umsetzt. Bevorzugter bereitet man die Verbindung durch Umsetzen eines Methacryloylhalogens, wie Methacryloylchlorid mit 1-Hydroxyäthan-1,1-diphosphonsäure in wasserfreiem Zustand und in Gegenwart einer Base unter Kühlen.

- Die Salze der Verbindung der Formel I erhält man dadurch, daß man einige oder sämtliche Wasserstoffatome der Hydroxylgruppen der Verbindung der Formel I durch ein Metall oder ein Amin ersetzt. Die Salze schließen somit
- 5 die Alkalimetallsalze, wie das Lithiumsalz, das Kaliumsalz, die Erdalkalimetallsalze, wie das Magnesiumsalz und das Calciumsalz, das Ammoniumsalz, primäre, sekundäre und tertiäre Aminsalze, wie das Cyclohexylammoniumsalz, und Doppelsalze auf der Grundlage dieser Basen ein. Die
- 10 Salze kann man dadurch herstellen, daß man die Verbindung der Formel I mit einer Metallcarbonatlösung oder Ammoniumcarbonatlösung neutralisiert, ein Lösungsmittel, wie Äthanol, zusetzt und die Lösung zur Gewinnung des Niederschlags, d. h. des Salzes der Verbindung der Formel I,
- 15 filtrierte. Man kann die Salze auch dadurch herstellen, daß man Methacrylsäure oder deren Derivate, wie Methacryloylchlorid, mit einem Salz der 1-Hydroxyäthan-1,1-diphosphonsäure umsetzt. Weiterhin kann man die Verbindung der Formel I dadurch in die Alkalimetallsalze oder Erdalkali-
- 20 metallsalze umwandeln, daß man sie mit einem entsprechenden Metall, Metalloxid oder Metallhydroxid umsetzt oder mit einem Ionenaustauscherharz behandelt, welches mit einem entsprechenden Metall beladen ist. Man kann die Verbindung der Formel I dadurch in das Ammoniumsalz
- 25 oder primäre, sekundäre oder tertiäre Aminsalze umwandeln, daß man die Verbindung mit Ammoniak, Ammoniumhydroxid oder einem primären, sekundären oder tertiären Amin umsetzt oder sie mit einem Ionenaustauscherharz in der entsprechenden (substituierten) Ammoniumform behandelt.
- 30 Die erfindungsgemäßen Verbindungen können als polymerisierbare Monomere in Zahnzementmassen oder Zahnklebstoffmassen des Typs eingesetzt werden, bei dem das polymerisierbare Monomere bei der Verwendung polymerisiert. Die
- 35 Verbindung der Formel I und deren Salze können entweder

allein als einziges polymerisierbares Monomeres oder in Mischung mit irgendwelchen anderen erwünschten polymerisierbaren Monomeren verwendet werden. Die Verbindung der Formel I und deren Salze können als solche oder zusammen mit anderen Monomeren zu Homopolymeren oder Copolymeren polymerisiert oder gehärtet werden, die fest an dem Zahn anhaften.

Die die Verbindung der Formel I oder deren Salze enthaltenden Zahnzementmassen oder Zahnklebstoffmassen können aufgrund ihrer Haftung an dem Zahnmaterial verwendet werden. Die Masse kann als Füllungsmaterial oder als orthodontischer Klebstoff verwendet werden. Man kann die Masse auch als Grundierung oder Vorbeschichtung verwenden, um die Haftung eines Füllungsmaterials, wie eines Verbundharzes oder eines orthodontischen Klebstoffs an dem Zahn zu unterstützen.

Wenn die Verbindung der Formel I oder deren Salze als polymerisierbares Monomeres in einer Zahnklebstoffmasse oder Zahnzementmasse verwendet wird, kann die Masse irgendwelche zusätzlichen Bestandteile enthalten, die im allgemeinen für diesen Zweck verwendet werden, wenngleich die tatsächliche Auswahl der Bestandteile von der Art und der angestrebten Verwendung der betreffenden Masse abhängt.

Wenn eine Zahnklebstoffmasse oder Zahnzementmasse als klebendes Füllungsmaterial verwendet wird, kann die Verbindung der Formel I oder deren Salze das einzige polymerisierbare Monomere sein, welches in Gegenwart eines Härtungsmittels zu einem gehärteten Material, welches als klebendes oder haftendes Füllungsmaterial geeignet ist, polymerisiert oder gehärtet werden kann. Vorzugsweise enthält die Zahnklebstoffmasse oder Zahnzementmasse, die als klebendes oder haftendes Füllungsmaterial verwendet wird, eine Mischung

der Verbindung der Formel I oder deren Salze mit anderen polymerisierbaren Monomeren, die bei ihrer Verwendung in Gegenwart eines Härters polymerisiert oder gehärtet werden können.

5

Die anderen Monomeren, die in Kombination mit der Verbindung der Formel I oder deren Salzen eingesetzt werden können, können monofunktionelle oder polyfunktionelle Monomere sein. Beispiele für monofunktionelle und polyfunktionelle Monomere sind nachfolgend angegeben.

10

Monofunktionelle Monomere

- Methyl-acrylat und -methacrylat,
15 Äthyl-acrylat und -methacrylat,
Butyl-acrylat und -methacrylat,
Allyl-acrylat und -methacrylat,
Hydroxyäthyl-acrylat und -methacrylat,
Methoxyäthyl-acrylat und -methacrylat,
20 Glycidyl-acrylat und -methacrylat,
Tetrahydrofurfuryl-acrylat und -methacrylat,
Styrol etc.

Polyfunktionelle Monomere

- 25 Difunktionelle aliphatische Acrylate und Methacrylate
Äthylenglykol-diacrylat und -dimethacrylat,
Diäthylenglykol-diacrylat und -dimethacrylat,
Triäthylenglykol-diacrylat und -dimethacrylat,
Tetraäthylenglykol-diacrylat und -dimethacrylat,
30 Polyäthylenglykol-diacrylat und -dimethacrylat,
Butylenglykol-diacrylat und -dimethacrylat,
Neopentylglykol-diacrylat und -dimethacrylat,
Propylenglykol-diacrylat und -dimethacrylat,
1,3-Butandiol-diacrylat und -dimethacrylat,
35 1,4-Butandiol-diacrylat und -dimethacrylat,

3150285

EAP-163

TER MEER · MÜLLER · STEINMEISTER

- 9 -

1,6-Hexandiol-diacrylat und -dimethacrylat etc.

Difunktionelle aromatische Acrylate und Methacrylate

- 2,2-Bis(acryloxyphenyl)-propan,
- 5 2,2-Bis(methacryloxyphenyl)-propan,
- 2,2-Bis[4-(3-acryloxy)-2-hydroxypropoxyphenyl]-propan,
- 2,2-Bis[4-(3-methacryloxy)-2-hydroxypropoxyphenyl]-propan,
- 2,2-Bis(4-acryloxyäthoxyphenyl)-propan,
- 2,2-Bis(4-methacryloxyäthoxyphenyl)-propan,
- 10 2,2-Bis(4-acryloxydiäthoxyphenyl)-propan,
- 2,2-Bis(4-methacryloxydiäthoxyphenyl)-propan,
- 2,2-Bis(4-acryloxytriäthoxyphenyl)-propan,
- 2,2-Bis(4-methacryloxytriäthoxyphenyl)-propan,
- 2,2-Bis(4-acryloxytetraäthoxyphenyl)-propan,
- 15 2,2-Bis(4-methacryloxytetraäthoxyphenyl)-propan,
- 2,2-Bis(4-acryloxy-pentaäthoxyphenyl)-propan,
- 2,2-Bis(4-methacryloxy-pentaäthoxyphenyl)-propan,
- 2,2-Bis(4-Acryloxybutoxyphenyl)-propan,
- 2,2-Bis(4-methacryloxybutoxyphenyl)-propan,
- 20 2,2-Bis(4-acryloxydibutoxyphenyl)-propan,
- 2,2-Bis(4-methacryloxydibutoxyphenyl)-propan,
- 2,2-Bis(4-acryloxydipropoxyphenyl)-propan,
- 2,2-Bis(4-methacryloxydipropoxyphenyl)-propan,
- 2,2-Bis(4-acryloxytripropoxyphenyl)-propan,
- 25 2,2-Bis(4-methacryloxytripropoxyphenyl)-propan,
- 2-(4-Acryloxyäthoxyphenyl)-2-(4-acryloxydiäthoxyphenyl)-propan,
- 2-(4-Methacryloxyäthoxyphenyl)-2-(4-methacryloxydiäthoxyphenyl)-propan,
- 30 2-(4-Acryloxydiäthoxyphenyl)-2-(4-acryloxytriäthoxyphenyl)-propan,
- 2-(4-Methacryloxydiäthoxyphenyl)-2-(4-methacryloxytriäthoxyphenyl)-propan,
- 2-(4-Acryloxydipropoxyphenyl)-2-(4-acryloxytriäthoxyphenyl)-propan,
- 35 2-(4-Methacryloxydipropoxyphenyl)-2-(4-methacryloxytriäthoxyphenyl)-propan,

- 2-(4-Methacryloxydipropoxyphenyl)-2-(4-methacryloxytriäthyl-
triäthoxyphenyl)-propan,
2,2-Bis(4-Acryloxypropoxyphenyl)-propan,
2,2-Bis(4-Methacryloxypropoxyphenyl)-propan,
5 2,2-Bis(4-Acryloxyisopropoxyphenyl)-propan,
2,2-Bis(4-Methacryloxyisopropoxyphenyl)-propan,
Xylylenglykol-diacrylat,
Xylylenglykol-dimethacrylat,
Bis(äthylenoxid)-bisphenol-A-diacrylat und -methacrylat
10 etc.

Trifunktionelle aliphatische Acrylate und Methacrylate

- Trimethylolpropan-triacrylat und -trimethacrylat,
Trimethyloläthan-triacrylat und -trimethacrylat,
15 Trimethyloläthanol-triacrylat und -trimethacrylat,
Trimethylolmethan-triacrylat und -trimethacrylat,
Pentaerythrit-triacrylat und -trimethacrylat, etc.

Tetrafunktionelle Acrylate und Methacrylate

- 20 Tetramethylolmethan-tetraacrylat und -tetramethacrylat,
etc.

- In dem klebenden oder haftenden Füllungsmaterial können
die Oligomeren und Polymeren in einer Menge von 0 bis 30
25 Gew.-% der polymerisierbaren Monomeren mit den oben er-
wähnten Monomeren vermischt werden, um die Viskosität,
die Härtungsgeschwindigkeit und das Schrumpfverhalten
beim Härten einzustellen. Die Oligomeren und Polymeren
schließen jene der Verbindung der Formel I und ihrer Sal-
30 ze und jene von Methylacrylat, Methylmethacrylat, Hydro-
xyäthylacrylat, Hydroxyäthylmethacrylat, Tetrahydrofurfu-
rylacrylat, Tetrahydrofurfurylmethacrylat, Glycidylacry-
lat, Glycidylmethacrylat, Styrol und dergleichen ein.

Weitere Zusatzstoffe schließen Füllstoffe ein, die dazu diene: die Druckfestigkeit, die Härte und andere physikalische Eigenschaften des gehärteten Produkts zu verbessern. Im allgemeinen werden anorganische Füllstoffe verwendet, wenngleich auch organische Füllstoffe eingesetzt werden können, um den Oberflächenglanz eines gehärteten Produkts und die Affinität oder die Bindung mit den polymerisierbaren Monomeren zu begünstigen. Die anorganischen Füllstoffe schließen α -Quarz, pyrogenes Siliciumdioxid, Glaskügelchen, Aluminiumoxid und dergleichen ein. Die Teilchengröße ist nicht besonders beschränkt, wenngleich Füllstoffe mit einer Teilchengröße von weniger als 100 μm , insbesondere weniger als 50 μm bevorzugt sind. Jene Füllstoffe, die eine Teilchengröße aufweisen, die lediglich einige μm oder weniger beträgt, sind weiterhin bevorzugt, um die Oberflächenglätte zu steigern. Eine weitere Möglichkeit ist die Kombination von Teilchen mit einer Teilchengröße von einigen 10 μm mit Teilchen mit einer Teilchengröße von einigen μm . Die anorganischen Füllstoffe können vorzugsweise mit einem Silan-Kupplungsmittel vorbehandelt werden, damit sie eine verbesserte Bindung mit den Monomeren eingehen. Beispiele für Silan-Kupplungsmittel für diese Vorbehandlung sind Vinyltrichlorsilan, Vinyltriäthoxysilan, Vinyltrimethoxysilan, Vinyl-tris(β -methoxyäthoxy)-silan, γ -Methacryloxypropyl-trimethoxysilan, N-(β -Aminoäthyl)- γ -aminopropyl-trimethoxysilan und dergleichen. Die erfindungsgemäß geeigneten organischen Füllstoffe sind jene, die man durch feines Vermahlen eines Polymeren der oben erwähnten Monomeren auf eine Teilchengröße von weniger als 50 μm in einer Kugelmühle oder einer anderen geeigneten Vorrichtung erhält. Eine weitere Verfahrensweise zur Herstellung von anorganischen Füllstoffen umfaßt die Polymerisation von Monomeren, die anorganische Füllstoffteilchen mit einer Teilchengröße von weniger als 10 μm dispergieren. Das gehärtete Poly-

merisationsprodukt wird in einer Kugelmühle oder irgend-
einer anderen geeigneten Vorrichtung auf eine Teilchen-
größe von weniger als 50 µm vermahlen. Es ist festzuhal-
ten, daß der Füllstoff in einer Menge von 50 bis 85
5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht eines Füllungsma-
terials, eingemischt werden kann.

Man kann auch Polymerisationsinhibitoren, Farbstoffe,
Antioxidantien und andere gut bekannte Bestandteile ein-
10 mischen.

Man kann das Füllungsmaterial auch mit Katalysatoren oder
Härtern vermischen. Hierzu kann man irgendwelche geeigne-
ten Katalysatoren oder Härter einsetzen, beispielsweise
15 eine Kombination aus einem Amin und einem Peroxid oder
aus Sulfinsäure und deren Derivaten und einem Peroxid.
Wenn die Verbindung der Formel I oder deren Salze die
einzigen polymerisierbaren Monomeren darstellen, kann man
das Monomere in zwei gleich große Teile aufteilen. Der
20 erste Teil enthält einen ersten Härter, beispielsweise
ein Amin oder p-Toluolsulfinsäure, während der andere
Teil einen zweiten Härter, beispielsweise ein Peroxid,
enthält. Wenn die Verbindung der Formel I oder deren Sal-
ze mit anderen polymerisierbaren Monomeren vermischt wer-
25 den soll, kann man die anderen Monomeren in zwei gleich
große Teile aufteilen. Dabei enthält ein Teil einen er-
sten Härter, während der andere Teil einen zweiten Här-
ter enthält. Die Verbindung der Formel I oder deren Sal-
ze können einem oder beiden Teilen zugesetzt werden, die
30 dann bei der Verwendung vermischt werden. In beiden Fäl-
len kann man einem oder beiden Teilen andere zusätzliche
Bestandteile zusetzen. Unmittelbar vor der Anwendung wer-
den die beiden Teile zu einer Mischung vermengt, die dann
von selbst aushärtet. Als Amin kann man N,N-Dimethyl-p-
35 toluidin, N,N'-Di-(β-hydroxyäthyl)-p-toluidin, N,N-Dime-

thylanilin, Monoäthanolamin und dergleichen verwenden.
Der Füllungsgehalt kann vorzugsweise im Bereich von 0,1 bis
5 Gew.-% der polymerisierbaren Monomeren liegen. Als Sul-
finsäurederivate kann man Benzolsulfinsäure, p-Toluolsul-
finsäure und deren Natriumsalze und dergleichen verwenden.
Der Gehalt an Sulfinsäure oder ihren Derivaten liegt vor-
zugsweise im Bereich von 2 bis 6 Gew.-%, bezogen auf die
polymerisierbaren Monomeren. Als Peroxid kann man Benzoyl-
peroxid, Di-p-chlor-benzoylperoxid, Di-lauroylperoxid, Me-
thyläthylketonperoxid und dergleichen verwenden. Der Per-
oxidgehalt liegt vorzugsweise im Bereich von 0,1 bis 3
Gew.-%, bezogen auf die polymerisierbaren Monomeren.

Man kann das Füllungsmaterial auch derart aufbauen, daß
es ein durch ultraviolette Strahlung härtbares System dar-
stellt, indem man ein Ultraviolett-Sensibilisierungsmittel,
wie Benzoinmethyläther, Acetophenon, Benzophenon,
2,2,2-Trichlor-4'-tert.-butylacetophenon, Anthrachinon
und dergleichen in einer Menge von 0,3 bis 3 Gew.-%, be-
zogen auf die Monomeren, einmischt. In diesem Fall kann
man sämtliche notwendigen Bestandteile zu einer einzigen
Masse vermischen, die in einer gegen ultraviolette Strah-
lung abgeschirmten Verpackung verpackt werden muß.

Die Verbindung der Formel I oder deren Salze kann man in
variierenden, unbegrenzten Mengen in das haftende oder
klebende Füllungsmaterial einarbeiten. Wenn die Verbin-
dung der Formel I oder deren Salze in Kombination mit an-
deren polymerisierbaren Monomeren verwendet wird, wie es
oben angegeben ist, kann man die Verbindung der Formel I
oder deren Salze vorzugsweise in einer Menge von 1 bis
10 Gew.-%, insbesondere von 2 bis 15 Gew.-%, bezogen
auf die anderen polymerisierbaren Monomeren, einsetzen.
Bei einer Anwendungsmenge von weniger als 1 % ergibt
sich eine schlechte Haftung, während die gehärteten Pro-

dukte in gewissen Fällen eine verminderte Härte aufweisen, wenn sie dieses Material in einer Menge von mehr als 30 % enthalten. Es ist weiterhin festzuhalten, daß das klebende oder haftende Füllungsmaterial vorzugsweise 10 bis 45 Gew.-% eines oder mehrerer polymerisierbarer Monomere und 50 bis 85 Gew.-% eines anorganischen Füllstoffs enthalten kann.

Wenn eine Zahnklebstoffmasse, die die Verbindung der Formel I oder deren Salze enthält, als Klebstoff zur Verbesserung der Haftung eines herkömmlichen Füllungsmaterials, wie eines Verbundharzes, an dem Zahn eingesetzt wird, kann man diese Masse dadurch herstellen, daß man 1 bis 15 Gew.-% der Verbindung der Formel I oder deren Salze einem geeigneten organischen Lösungsmittel, wie Äthanol, Diäthyläther oder Chloroform, zusetzt, vorzugsweise in einer Konzentration von 0,5 bis 30 Gew.-%. Eine weitere bevorzugte Masse kann dadurch hergestellt werden, daß man 1 bis 15 Gew.-% der Verbindung der Formel I oder deren Salze mit anderen polymerisierbaren Monomeren vermischt. Die Mischung kann dann in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst werden. Eine weitere bevorzugte Masse oder Zubereitung kann dadurch hergestellt werden, daß man die gleiche Formulierung anwendet, wie sie bezüglich des haftenden oder klebenden Füllungsmaterials beschrieben wurde. Es ist jedoch festzuhalten, daß eine verbesserte Haftung dann nicht erzielt werden kann, wenn die Verbindung der Formel I oder deren Salze in extrem geringen oder großen Anteilen vorhanden sind.

Diese Zahnklebstoffmassen oder Zahnzementmassen können in Abhängigkeit von ihrer Art und ihrem angestrebten Anwendungszweck angewandt und gehärtet werden. Wenn die Masse als Füllungsmaterial verwendet wird, kann man die Klebstoffmasse oder das Füllungsmaterial in den zu fül-

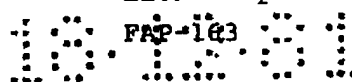
lenden Zahnhohlraum einführen und dann in situ aushärten.
Wenn die Masse zur Verbesserung der Haftung eines Zahn-
füllungsmaterials an dem Zahn verwendet wird, kann man
diese Klebstoffmasse auf die zu füllende Hohlraumwandung
5 auftragen, bevor der Hohlraum mit dem gewünschten Fül-
lungsmaterial gefüllt wird, welches dann in situ ausge-
härtet wird.

Die Zahnklebstoffmassen oder Zahnzementmassen, die die
10 erfindungsgemäßen Verbindung der Formel I oder deren Sal-
ze enthalten, zeigen ein hohes Maß der Haftung selbst
in Gegenwart von Wasser oder Speichel, da das Polymere
der Verbindung der Formel I oder der Salze dieser Verbin-
dung eine verbesserte Haftung an den Zahnsubstanzen zeigt.
15 Die gehärteten Massen zeigen im Mund eine hervorragende
Dauerbeständigkeit. Wenn die Masse als Füllungsmaterial
verwendet wird, haftet sie während langer Zeitdauern
fest an dem Zahn, selbst in einer feuchten, Temperatur-
schwankungen ausgesetzten Umgebung, wie im Mund. Wenn
20 die Masse zur Verbesserung der Haftung als Grundierung
oder Unterschicht für ein Verbundharz oder einen ortho-
dontischen Klebstoff eingesetzt wird, haftet es ebenso
fest an dem Zahn wie an dem Verbundharz oder dem ortho-
dontischen Klebstoff und verhindert dadurch die Ausbil-
25 dung eines Spalts zwischen dem Zahn und dem Verbundharz
oder dem orthodontischen Klebstoff, wodurch eine Rand-
dichtung erreicht wird, die dazu ausreicht, Sekundärka-
ries zu verhindern.

30 Die folgenden Beispiele dienen der weiteren Erläuterung
der Erfindung.

B e i s p i e l 1

35 Zu 5 g (0,024 Mol) 1-Hydroxyäthan-1,1-diphosphonsäure in



- 30 ml Triäthylamin gibt man nach und nach unter Kühlung mit Eis 15,7 g (0,15 Mol) Methacryloylchlorid. Nachdem man die Temperatur auf Raumtemperatur erhöht hat, rührt man die Mischung während 10 Stunden. Dann säuert man die
- 5 Reaktionslösung mit wässriger Chlorwasserstoffsäure an und extrahiert mit Diäthyläther. Man stellt die erhaltene wässrige Phase mit Natriumhydroxid alkalisch und extrahiert erneut mit Diäthyläther. Die verbleibende wässrige Phase wird über ein Ionenaustauscherharz (Amberlite 120B der Firma Rohm & Haas Co.) chromatographiert,
- 10 wonach man das Lösungsmittel des Elüats eindampft und 4,3 g einer farblosen öligen Substanz erhält, die als 1-Methacryloxyäthan-1,1-diphosphonsäure identifiziert werden kann. Ausbeute = 65 %.

15

Elementaranalyse: $C_6H_{12}O_8P_2$

berechnet: C 26,29 % H 4,41 % P 22,60 %

gefunden: C 26,55 % H 4,19 % P 22,35 %

- 20 IR-Absorptionsspektrum:
- ν_{\max}^{NaCl}

2700 cm^{-1}

P-OH

1720

$$\begin{array}{c} O-C-C= \\ || \\ O \end{array}$$

25

1450

CH₃-

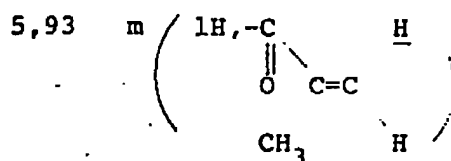
1380

CH₃-

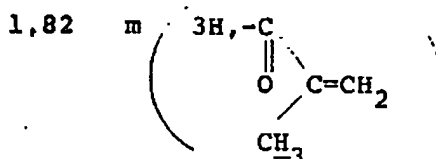
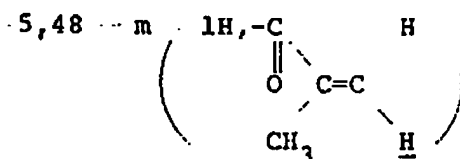
1200

$$\begin{array}{c} P-OH \\ || \\ O \end{array}$$
NMR-Spektrum (in D₆-DMSO)

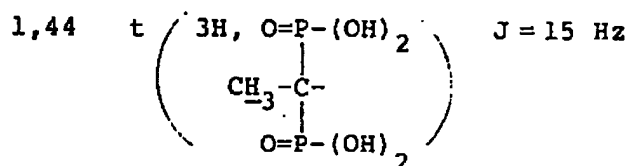
6,85ppm b.s. (4H, -P(OH)₂)



5



10



15

1-Methacryloxyäthan-1,1-diphosphonsäure lässt sich thermisch bei etwa 150°C polymerisieren.

- 20 Man bereitet die in den nachstehenden Tabellen I und II angegebenen Metallsalze der 1-Methacryloxyäthan-1,1-diphosphonsäure durch Zugabe einer Lösung des entsprechenden Metallcarbonats zu 1-Methacryloxyäthan-1,1-diphosphonsäure in einem Molverhältnis von 1 : 1, Versetzen
- 25 der Mischung mit Äthanol und Filtrieren der Lösung zur Sammlung des Niederschlags (nämlich des Metallsalzes).

Das Cyclohexylammoniumsalz bereitet man ebenfalls durch Zugabe von 1 Mol Cyclohexylamin zu 1 Mol 1-Methacryloxy-

30 äthan-1,1-diphosphonsäure, Rühren der Mischung und flüs-

sigchromatographisches Fraktionieren des Reaktionsprodukts unter Bildung des Salzes.

Der Schmelzpunkt des Cyclohexylammoniumsalzes beträgt 177
5 bis 181°C.

Die Infrarot-Absorptionsspektren und NMR-Spektren der Salze sind ebenfalls in den Tabellen I und II angegeben.

3150285

FAP-163

TER MEER · MÖLLER · STEINMEISTER

- 19 -

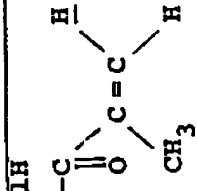
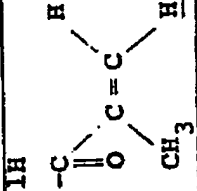
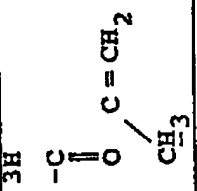
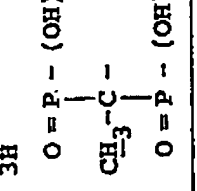
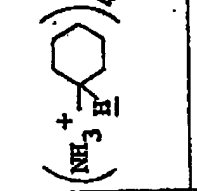
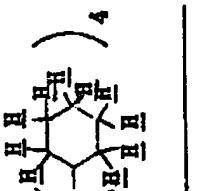
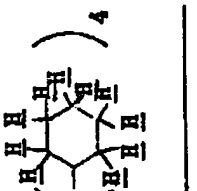
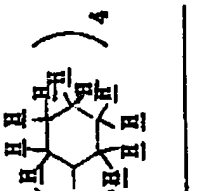
TABELLE I

IR-Spektrum (ν_{\max} NaCl)

Salz	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{P}-(\text{OM})_2 \end{array}$	$-\text{O}-\text{C}-\text{C}=\text{O}$	CH_3^-	$\text{CH}_2=$	$-\text{NH}_3^+$
Lithiumsalz	3550 cm^{-1}	1690 cm^{-1}	1385 cm^{-1} 1450	2890 cm^{-1}	
Natriumsalz	3300	1700	1450		
Kaliumsalz	3300	1710	1380 1450	2950	
Magnesiumsalz	3400	1700	1340 1450	2900	
Ammoniumsalz	3400	1700	1430		
Cyclohexylammoniumsalz	2850	1700	1460		3200 cm^{-1} 1580

TABELLE II

NMR-Spektrum (δ in D_2O)

Salz	$1H$ 	$1H$ 	$3H$ 	$3H$ 	$3H$ 	$3H$ 
Lithiumsalz	m 6,00	m 5,58	m 1,91	t $J = 14$ Hz 1,81		
Natriumsalz	m 6,02	m 5,51	m 1,81	t $J = 14$ Hz 1,78		
Kaliumsalz	m 6,03	m 5,51	m 1,83	t $J = 14$ Hz 1,80		
Magnesiumsalz	m 6,09	m 5,63	m 1,91	t $J = 14$ Hz 1,71		
Ammoniumsalz	m 5,98	m 5,53	m 1,86	t $J = 13$ Hz 1,78		
Cyclohexyl- ammoniumsalz	m 6,05	m 5,43	m 1,90	t $J = 14$ Hz 1,86	m 2,98	m 1,23

Die folgenden Beispiele verdeutlichen die Anwendung der erfindungsgemäßen Verbindung auf Zahnschubstanzen.

Beispiel 2

5

Durch Auflösen der Verbindung der Formel I in Äthanol in einer Konzentration von 5 Gew.-% bereitet man eine Grundierungszubereitung oder Zahnklebstoffmasse.

- 10 Ein in einen Halter mit einem Gipsbindemittel eingebetteter Rinderzahn und ein Acrylstab (6 mm Durchmesser und 40 mm Länge) werden mit Hilfe einer Poliereinrichtung bis zu einer gegebenen Oberflächenglätte behandelt. Die ge-
- 15 glättete Oberfläche des Rinderzahns wird dann während 30 Sekunden mit einer 3m Phosphorsäurelösung behandelt, während 30 Minuten mit Wasser gespült und dann mit einem Preßluftstrahl getrocknet. Dann trägt man die in der obigen Weise hergestellte Grundierung auf die getrocknete Zahnoberfläche auf und trocknet, bevor man den Acrylstab
- 20 unter Verwendung eines Klebstoffpolymeren der folgenden Zusammensetzung damit in Kontakt bringt. Man lagert das Ganze in künstlichem Speichel bei einer Temperatur von 37°C. Nach einer Lagerung von 14 bzw. 60 Tagen mißt man die Haftung mit einem Zugprüfgerät (Strograph) mit einer
- 25 Zuggeschwindigkeit von 5 mm/min. Die hierbei erhaltenen Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle III zusammengestellt.

Zusammensetzung des Klebstoffpolymeren

30

	Gew.-Teile
(a) { Methylmethacrylat	2
{ Polymethylmethacrylat	0,4
{ N,N-Dimethyl-p-toluidin	0,04

		Gew.-Teile
(b)	Methylmethacrylat	2
	Polymethylmethacrylat	0,4
	Benzoylperoxid	0,04

5

Man vermischt die Bestandteile (a) und (b) unmittelbar vor ihrer Anwendung in einem Gewichtsverhältnis von 1 : 1.

TABELLE III

10

		Bindungsfestigkeit (kg/cm ²)	
		14 Tage	60 Tage
15	Erfindungsgemäße Verbindung der Formel I	98	92

Wie aus der Tabelle III zu ersehen ist, behält die erfindungsgemäße gehärtete Verbindung der Formel I ihre überlegene Bindungsfestigkeit während längerer Zeitdauern bei.

B e i s p i e l 3

25 Durch gutes Vermischen von 10 Gew.-Teilen Methylmethacrylat, 20 Gew.-Teilen Diäthylenglykol-dimethacrylat, 50 Gew.-Teilen Bisphenol-A-diglycidylmethacrylat und 350 Gew.-Teilen eines silangekuppelten Quarzsandes mit einer Teilchengröße von weniger als 50 µm bereitet man eine Mischung, die man in

30 zwei gleich große Portionen teilt. Dann gibt man 6 Gew.-Teile der Verbindung der Formel I und 2 Gew.-Teile N,N-Dimethyl-p-toluidin zu der einen Portion, währenddem man 2 Gew.-Teile Benzoylperoxid zu der anderen Portion zusetzt. Dann vermischt man die beiden Portionen. Unter Anwendung

35 der erhaltenen Mischung befestigt man einen Acrylstab an

5 einem Rinderzahn, dessen Oberfläche man nach der Verfahrensweise von Beispiel 2 glattpoliert hat. Unter Verwendung der Zugprüfvorrichtung (Strograph) läßt sich die Haftung zu 64 kg/cm^2 (Mittelwert) nach einwöchiger Lagerung in Wasser messen.

B e i s p i e l 4

10 In einem gezogenen menschlichen Zahn bildet man an der Lippenoberfläche einen Hohlraum mit einem Durchmesser von 4 mm und einer Tiefe von 2 bis 2,5 mm. Man ätzt die Hohlraumwandung während 30 Sekunden mit 3m-Phosphorsäure aus und trägt dann auf die angeätzte Hohlraumwandung eine Lösung auf, die aus 10 Gew.-Teilen der Verbindung der Formel I, 60 Gew.-Teilen Methylmethacrylat und 30 Gew.-Teilen
15 Tetraäthylenglykol-dimethacrylat besteht, wonach man den Hohlraum mit einem Füllungsmaterial (Adaptic der Firma Johnson & Johnson Co.) füllt. Dann läßt man den in dieser Weise gefüllten Zahn während 30 Minuten zur Härtung stehen und taucht ihn dann während eines Tages in Wasser mit
20 einer Temperatur von 37°C . Anschließend unterwirft man den Zahn einem Perkolationstest, bei dem die Zahnprobe alternierend während jeweils eine Minute in wässrige Fuchsinlösungen mit einer Temperatur von 4°C bzw. 60°C eintaucht, und zwar bei 60 Tauchvorgängen pro Lösung. Dieser Perkolationstest dient dazu, die Randdichtung zu untersuchen. Der
25 Zahn wird dann in der Mitte in zwei Hälften zerschnitten, wonach der Querschnitt dahingehend untersucht wird, ob der Farbstoff (Fuchsin) zwischen die Hohlraumwandung und das Füllungsmaterial eingedrungen ist. Es konnte sich kein
30 Eindringen des Farbstoffs feststellen lassen.

Wenn man einen Zahnhohlraum ohne die Vorbehandlung mit der die erfindungsgemäße Verbindung enthaltenden Lösung mit
35 der gleichen Füllung (Adaptic) füllt, so zeigt sich, daß

3150285

lion Corp.

FAD-163

TER MEER · MÜLLER · STEINMEISTER

- 24 -

der Farbstoff (Fuchsin) längs der Hohlraumwandung bis zum Dentinbereich oder dem Boden des Hohlraums eindringt.

5 Diese Ergebnisse zeigen, daß die erfindungsgemäße Verbindung eine wirksame Haftung zwischen dem Zahn und dem Füllungsmaterial sicherstellt.

APPENDIX C

DIALOG patent family search and corresponding U.S. patent(s).

United States Patent [19]

Plymale

[11] 3,997,504

[45] Dec. 14, 1976

[54] **COMPOSITION AND METHOD FOR
TREATING TEETH**

[76] Inventor: **Richard W. Plymale**, 1480 Griffin
Road, Davison, Mich. 48423

[22] Filed: **Feb. 20, 1975**

[21] Appl. No.: **551,461**

Related U.S. Application Data

[62] Division of Ser. No. 130,438, April 1, 1971, Pat. No.
3,882,600.

[52] U.S. Cl. **260/42.27; 106/35;
526/245; 526/279**

[51] Int. Cl.² **C08F 214/18; C08F 230/02**

[58] Field of Search **260/80 PS, 86.1 R, 960,
260/973, 42.27; 32/15; 106/35**

[56] **References Cited**

UNITED STATES PATENTS

2,495,108 1/1950 Kosolopoff 260/973
2,614,116 10/1952 Lange et al. 260/960

2,674,590 4/1954 Zenftman 260/973
2,712,548 7/1955 Hood 260/973
2,714,100 7/1955 Toy et al. 260/86.1 R
2,871,263 1/1959 Short 260/80 PS
3,105,064 9/1963 Kramer et al. 260/80 PS
3,540,126 11/1970 Chang et al. 260/42.27

Primary Examiner—Donald E. Czaja

Assistant Examiner—S. M. Person

Attorney, Agent, or Firm—Reising, Ethington, Barnard,
Perry & Brooks

[57]

ABSTRACT

In accordance with the invention there is provided a method, and a composition for the practice of the method, for repairing tooth or bone structure wherein there is applied to the tooth or bone tissue a composition comprising a polymerized or polymerizable organic phosphoryl monofluoride thereby to attain a strong bond to the tooth or bone tissue.

9 Claims, No Drawings

COMPOSITION AND METHOD FOR TREATING TEETH

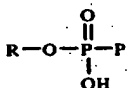
This application is a division of application Ser. No. 130,438, filed Apr. 1, 1971, and now U.S. Pat. No. 3,882,600.

This invention relates to a method and composition for treating diseased, decayed or damaged tooth or bone structure and, more particularly for repairing tooth or bone structure by application of a composition which assures the attainment of a strong bond with the tissue. The invention has particular utility for the repair or filling of tooth cavities and hence will be described in its details principally in conjunction therewith though, as will be mentioned hereinafter, the invention finds numerous other uses in the dental and medical sciences.

When caries is discovered in a tooth, the dentist removes the diseased tooth substance, cleans out the cavity in the tooth formed by such removal, and then shapes the cavity to the best form to receive and retain a filling, all based on accepted principles well known in the art of dentistry. At the present state of the art, none of the dental restorative or filling materials used have a significant degree of chemical or physical adhesion to the hard tooth tissues and hence retention of the filling material is dependent upon mechanical locking. This frequently requires the removal of healthy tooth structure for providing recesses in the tooth to better assure mechanical retention of the filling material. The filling materials presently in use, because they do not provide a strong and permanent bond to the hard tooth tissues, frequently permit bacteria to reach under the filling after a period of time and hence result in further decay at the tooth-filling interface.

It is a principal object of the present invention to provide an improved process and composition for the restoration of diseased or otherwise damaged or defective teeth which assures an excellent leak-resistant bond between the filling material and the hard tooth tissue thereby to solve the aforesaid problem. Another and attendant object of the invention is the provision of a composition and method for lining a tooth cavity to assure an excellent bond and seal to the tooth structure and also to the body of filler material used to fill the lined cavity.

Briefly, these objects are accomplished, in accordance with the preferred embodiment of the invention, by lining the cavity, after the diseased tissue has been removed and after the cavity has been thoroughly cleansed, with a composition comprising a polymerizable organic phosphoryl monofluoride. More specifically, in the preferred embodiment the material used for the lining comprises an organic ester of monofluorophosphoric acid wherein the organic radical is unsaturated, i.e., contains at least one carbon-to-carbon double bond, whereby it is polymerizable by addition polymerization. Hence, the lining material has the formula

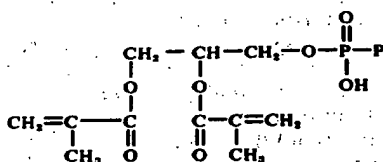


wherein R is an unsaturated addition polymerizable group. As will be seen from the more detailed description set forth hereinafter, the preferred liner incorporates a methacrylic group or groups to provide the polymerization though other unsaturated addition polymerizable groups may be used if desired. It should be pointed out that by the term "polymerizable" is not meant that the compound is necessarily entirely in monomeric form at the time of application of the composition to the tooth since it is within the purview of the invention that the organic phosphoryl monofluoride be in polymeric form, or at least partially polymerized, prior to application to the tooth and the invention as herein described is intended to comprehend such embodiments. However, in the preferred embodiment the organic phosphoryl monofluoride, though not necessarily totally in monomeric form, is in a form whereby there can be polymerization, or further polymerization, in situ, on the tooth after application of the liner. Hence, in the preferred embodiment the liner material, as initially applied, or after application thereof, also includes a small but effective amount of a catalyst to induce the desired polymerization, in situ, after the lining has been applied. Further, and as will also be described in greater detail hereinafter, the liner material, in its preferred embodiments, also contains additional organic polymer or polymerizable compound and finely divided solid material as coloring pigment or to contribute other or additional desirable physical characteristics.

Other objects, features and advantages of the invention will appear more clearly from the following detailed description thereof and, in this regard, and as alluded to above, it should be understood that whereas the invention is described herein principally in connection with the filling of tooth cavities, it additionally finds utility in other dental and medical work and procedures. For example, the composition and process can be used on external tooth surfaces so that orthodontists can provide improved attachment of appliances. Further, the invention enables periodontists to use improved splinting techniques and prosthodontists to obtain better results in the cementing of abutments. Still further, the composition can be used by general practitioners to provide increased cavity prevention by using the composition for the filling of developmental pits and fissures in teeth which, if not treated, could eventually result in cavities. Also, because bone tissue is quite similar to tooth tissue, the present invention can find utility by orthopedic surgeons for the repair of diseased, damaged or deformed bone structures. Moreover, the unsaturated organic phosphoryl monofluorides can find utility as intermediate or primer coatings to provide a better bonding of acrylic or the like materials to metal surfaces.

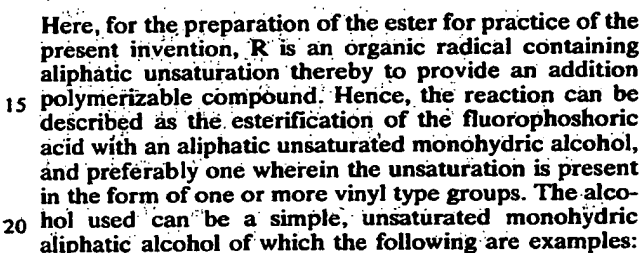
At present, the strong trend in dentistry is to discontinue the use of dental amalgam for the filling of tooth cavities due to its lack of tooth color, which renders it unattractive. In place of dental amalgam it has become the trend to use organic resins, or more accurately, mixtures of organic resins modified with chemically inert powder material, so as to closely match the color of the tooth filling to that of the tooth. The filling resins most commonly used in dentistry at the present time are methylmethacrylate monomer, with lesser or greater amounts of related compatible monomeric or dimeric materials, together with varying amounts of powder fillers, as aforesaid, some times treated with

As indicated above, the embodiment of the liner composition of this invention which is most preferred, on the basis of results to date, contains at least one and preferably a plurality of methacrylic groups as the addition polymerizable sites. Illustrative is glycerol dimethacrylate monoester of monofluorophosphoric acid:


$$\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{P}}-\text{P}$$

4

Reference is here made to U.S. Pat. No. 2,712,548, 5 issued July 5, 1955 to Archie Hood, which patent describes a method which can be used for manufacture of organic esters of monofluorophosphoric acid. The reaction is as follows:



1. 2 hydroxy ethyl methacrylate (or acrylate, i.e. the acrylate can be used instead of the methacrylate)
2. glycerol dimethacrylate
3. 1,2,6-triol-dimethacrylate
4. tri-methylol propane-dimethacrylate

Based on theory and results to date, it is generally preferred that the aliphatic chain not contain more than 8 carbon atoms. Further, and as indicated above, preferred are the aliphatic or aromatic monohydric alcohols containing one or more substituted polymerizable groups, ideally methacrylate or acrylate groups.

55 It should be noted that the above description and in all the examples given of the "R" radical of the phosphoryl monofluoride, only carbon, hydrogen and oxygen atoms are present. Investigation to date indicates that such esters of monofluorophosphoric acid are non-toxic; and though I do not wish to infer that other
60 atoms cannot, for the practice of the invention, be present in the organic radical, I prefer, on the basis of work to date, that the organic radical of the monofluorophosphoric acid contain no atoms other than hydrogen, oxygen and carbon simply on the grounds
65 that the presence of other atoms could conceivably raise toxicity problems.

As indicated previously, the esters of the monofluorophosphoric acid for the practice of the present

invention can be prepared in accordance with the teachings of the aforescribed United States patent to Archie Hood. For purposes of illustration the following is a specific example.

To approximately 100 grams of 2-hydroxyethyl methacrylate was added, dropwise, about 120 grams of freshly distilled difluorophosphoric acid (HPO_2F_2) and reaction allowed to occur at room temperature, with stirring for approximately 12 hours at about 25° C. A flush of dry nitrogen was maintained during addition and during the 12 hour reaction period. The resulting product was vacuum distilled to remove the excess difluorophosphoric acid. Then the product was freed of any remaining difluorophosphoric acid by the addition of sodium hydroxide to precipitate the sodium salt of the ester, which after separation by filtration, is washed with absolute ethyl alcohol to remove impurities. The free ester can be regenerated from its sodium salt by mineral acid addition followed by extraction with acetone.

As has already been indicated, the preferred tooth cavity lining compositions of this invention comprise a mixture of the polymerizable organic ester of the monofluorophosphoric acid with other ingredients. These additional ingredients include the following: (1) resin binder, i.e. additional polymerized or polymerizable organic compound; (2) finely divided filler or pigment material; and (3) catalyst for the polymerizable organic monofluorophosphate and for the additional polymerizable material. Still further, the lining composition should preferably include minor amounts of other ingredients such as stabilizers, levelling agents and brighteners. The following specific liner composition, along with explanation of the function of the various ingredients, will serve to illustrate, all percentages being by weight.

A. Resin binder and related ingredients - approximately 18% of the total solids and consisting essentially of:

1. a mixture of 47% bis (2-methacryloxyethyl) isophthalate, 38% bis (2-methacryloxyethyl) phthalate and 15% bis (2-methacryloxyethyl) terephthalate.
2. monomeric methyl methacrylate - to reduce viscosity, 10% of 1. above.
3. dodecyl mercaptan — as a polymerization accelerator, 0.5% of 1.
4. methacrylic acid — as a stabilizer, 0.3% of 1.
5. 2, 6-di-tertiary butyl p-cresol — as a stabilizer, 0.2% of 1.
6. N, N, diethyl 3, 5 dimethylaniline — as a polymerization accelerator, 0.7% of 1.
7. dimethylpolysiloxane — as a levelling agent, 5 ppm based on 1.
8. glycerol diemethacrylate monofluorophosphate, 10% based on 1.
9. gamma — methacrypropyltrimethoxysilane - 0.5% based on 1.

B. Finely divided solid material as pigment and filler, approximately 82% of the total solid material and consisting essentially of:

1. Finely divided quartz powder, 5 micron or less particle size.
2. Titanium dioxide, magnesium oxide and calcium oxide, in approximately equal proportions — as a brightener, 3% of 1. (i.e. the quartz powder).

C. Solvent consisting of a mixture, in equal molar amounts of acetone and chloroform, sufficient to provide a pastelike viscosity to the liner composition.

D. Benzoyl Peroxide, as polymerization catalyst, about 1% based on 1, 2 and 8 of Part A.

In practice the catalyst, i.e. part C, is mixed with the solid ingredients which constitute part B and the solvent can be mixed with either Part A or part B whereby there is a two part mix which, upon mixing, commences to polymerize. These two parts can be encapsulated in a two-compartment encapsulation, of appropriate size to be accommodated in mixers well known in the art of dentistry. Hence, the two parts can be most thoroughly mixed by the dentist just prior to application to the tooth cavity.

It will be understood, of course, that the above constitutes a very specific example of a composition embodying the invention and that various of the ingredients can be excluded and, alternatively, additional ingredients can, if desired, be included. Typical of the latter would be the inclusion of an ultraviolet light absorber, such as 2-hydroxy-4-methoxy benzophenone, to prevent yellowing. In accordance with the invention, the key ingredient is, of course, the ester of the monofluorophosphate, and it should be noted that it need only be present in relatively small percentage of the total resin or polymerizable solids of the composition - as little as one percent of the resin solids being sufficient to provide significantly increased bonding. As further points of particular note in conjunction with the above specific example, the quartz powder functions as a strengthening filler having a coefficient of thermal expansion which is such that the coefficient of thermal expansion of the aggregate of the solid ingredients in the liner material substantially matches the coefficient of thermal expansion of the tooth. The quartz powder can preferably be treated with a silane to provide a surface on the quartz particles to increase the bond strength thereof and the resin. Such treatment of quartz, as a filler, is already known in the dental art. Also already known in the dental art is the use of silanes, such as gamma-methacryloxypropyltrimethoxysilane in dental fillings as keying or coupling agents. Reference has been made above to patents teaching such silanes for use in dental fillings. By "keying" or "coupling" agent is meant an ingredient which increases the bond strength of the dental filling and, on this basis, the polymerizable organic phosphoryl monofluoride ingredient in the composition of the present invention could be considered as a substitute, though an improved substitute, for the silanes previously known for this purpose. It bears mention, however, that best results with the present invention have thus far been attained by using the organic phosphoryl monofluoride, in accordance with the present invention, in combination with the silanes heretofore used as coupling or keying agents in that, when the combination is used, there appears to be a synergistic affect. Though, as will be elaborated upon hereinafter, I do have a theory as to the excellent results attainable by way of the use of the polymerizable organic phosphoryl monofluorides, I do not purport to have an explanation for the synergistic effect when such phosphoryl monofluorides are used in combination with the silanes.

Also worthy of mention is the use of the polymerizable organic phosphoryl monofluorides in combination with other compounds used as keying agents, examples being N-phenyl glycine glycidyl methacrylate and the compounds disclosed in U.S. Pat. No. 3,200,142 to R. L. Bowen.

It should be understood that various other resins can be used in place of those, and the combination of those, specified in sub-paragraph 1 of paragraph A above in the specific example. Illustrative of the numerous possibilities are ethylene dimethacrylate, tetraethylene glycol, epoxy resin and polyurethane resin. The key point is that the polymerizable organic phosphoryl monofluoride, which constitutes the principal feature of the present invention, can best be used in combination with other polymeric materials rather than as the sole polymeric material which is applied to the tooth tissue. I also wish to reiterate that whereas it is preferred to incorporate the polymerizable phosphoryl monofluoride only in the liner composition which is applied to the tooth tissue, and then fill the remainder of the cavity with conventional resinous compositions already known in the dental art, it is within the purview of the invention to formulate the entire filling to include the polymerizable organic phosphoryl monofluoride.

To further elaborate on what has been stated above, in the preferred practice of the method of this invention, the liner composition, including the polymerizable organic phosphoryl monofluoride, is first applied to the entire surface of the tooth cavity, after decayed material has been removed and there has been thorough cleansing, and then, after evaporation of the solvent ingredients, the remainder of the cavity is filled with other resinous composition as described above and is as well known in the art. Where this resinous material used to fill the remainder of the cavity itself contains polymerization catalyst effective to cause polymerization of the polymerizable material of the liner, it is not essential to include catalyst in the liner composition since the catalyst in the bulk of the resinous filling is sufficient to cause the polymerization not just of the bulk of the filling but also of the liner. However, for optimum control, and also flexibility in the choice of the material used for filling the bulk of the cavity, it is preferred that polymerization catalyst for the liner be included in the liner composition itself so that the liner composition is self catalyzing whereby polymerization of the liner is assured independent of any catalyzed polymerization of the remainder of the cavity filling.

I have indicated above that the quartz ingredient performs a function, in addition to that of adding strength, in tending to match the coefficient of thermal expansion of the liner to that of the tooth. But much preferred as a filler, in this regard, is lithium aluminum silicate (which can be in one or more of its geologic forms such as beta-eucryptite, beta-spodumene, petalite, etc.) which have a negative coefficient of thermal expansion and, hence, the amount of which included in the composition can be adjusted such that, in combination with the amounts and the coefficients of thermal expansion of the other solid ingredients of the lining, the coefficient of thermal expansion of the aggregate lining composition can be caused to very closely match that of the tooth.

It will be understood, of course, that particularly where the polymerization catalyst is included as an ingredient in the liner composition, final mixing of the liner composition should only take place just prior to application of the liner to the tooth. Ideally, and as will be appreciated by those skilled in the art of polymer chemistry, the liner composition should be applied and then, after only sufficient time is given to allow substantially total evaporation of the solvent in the liner mixture, the remainder of the cavity is filled with the other

polymerizable filling composition, whereupon there can be simultaneous polymerization of the liner and the bulk of the filling composition, by way of the attainable controlled timed catalysis, such that there results the desired copolymerization and cross linking between the liner, which constitutes the transitional layer, and the bulk of the filling.

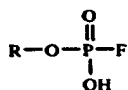
I do not purport to know all of the precise theory which would explain the success of the invention in providing such excellent bond strength with the tooth structure. However, based on my present theory, and the test results obtained, I believe that the function of the key ingredient of the liner can best be described by denominating this key ingredient as a surface-active comonomer. By this term I mean that the polymerizable ester of the monofluorophosphoric acid is a molecule one end of which is non-polar, and organophilic, and capable of copolymerization or homopolymerization, and the other end of which is a polar group which renders the molecule surface active and attracted, for good bond strength, with the calcium phosphate, hydroxyapatite, of the tooth tissue. It is this attraction which may be described as adsorption which results in the adhesion of molecules to a surface. It is not yet known whether the excellent bonding at the interface between the tooth and the lining is a hybrid ionic-covalent oxane bond between the apatite and the ester of hydrogen bonding between polar groups at the interface surfaces. By either theory, however, there would likely be an equilibrium making fluoride ion available as a means of strengthening adjacent tooth structure. But the key point is that by way of the polar fluorophosphate group at one end of the molecule there is excellent adsorption to the tooth tissue resulting in bonding while the polymerizable group at the other end of the molecule results in excellent bonding with the remainder of the tooth filling. The end result is a non-toxic tooth filling which, at one and the same time, provides excellent assurance, by way of the good bond strength, against leakage between the filling-to-tooth tissue interface, which assures against additional tooth caries and which closely matches the tooth tissue in physical properties of both a functional nature and an esthetic nature.

In all of the above I have sought to indicate that in my recommendation as to the practice of this invention, by reference to what I consider preferred embodiments, I have limited myself on the basis of test results to date. Hence, for example, I have indicated that on the basis of conceivable toxicity problems, there could be difficulty in the free substitution of the hydrogen, for example, with other atoms, or combinations of atoms, in the organic radical of the polymerizable phosphoryl monofluoride. On a like basis, and following a similar conservative approach, I have limited by description to the mono esters of fluorophosphoric acid since, to date, time limitations have imposed on me the inability to determine the possible applicability of the di esters of fluorophosphoric acid for the intended purpose as aforesaid. Still further, whereas test results to date indicate that the organic radical of the ester of the fluorophosphoric acid must, for the liner or tooth filling, constitute a polymerizable organic group, and, on the basis of theoretical consideration, I conclude that polymerization of the organic radical, and hence the ability thereof to copolymerize and cross link, constitutes an important feature of the invention, I do not, on the basis of my work to date, desire to necessarily limit

the scope of my invention to these features. Still further, whereas to date I have only worked with the free monoesters of monofluorophosphoric acid and not with the sodium, potassium, or other salts of such acids, nevertheless the salts can, it is expected, be used if desired and intended to be comprehended by my invention. Hence whereas I have described my invention with reference to preferred embodiments thereof, it should be appreciated that various changes and modifications may be made, and yet within the purview of my invention as defined in the claims which follow.

The embodiments of the invention in which an exclusive property or privilege is claimed are defined as follows:

1. A composition for bonding to tooth or bone tissue comprising a mixture of an organic phosphoryl monofluoride having the structural formula



wherein R is an unsaturated aliphatic addition-polymerizable group, and a material selected from the group

consisting of the organic polymers, organic compounds capable of polymerization, and mixtures thereof.

2. A composition as set forth in claim 1 wherein said composition also includes a catalyst to cause polymerization.

3. A composition as set forth in claim 1 wherein said composition also includes a silane.

4. A composition as set forth in claim 1 wherein said composition also includes dimethylpolysiloxane.

5. A composition as set forth in claim 1 wherein said composition also includes a finely divided solid material.

6. A method as set forth in claim 5 wherein said finely divided material consists at least in part of lithium aluminum silicate having a negative coefficient of thermal expansion.

7. A composition as set forth in claim 1 wherein said organic phosphoryl monofluoride contains at least one methacrylic group.

8. A composition as set forth in claim 7 wherein said organic phosphoryl monofluoride is glycerol dimethacrylic phosphoryl monofluoride.

9. A composition as set forth in claim 1 wherein said organic radical includes at least one methacrylic group and wherein said other material in said composition also includes methacrylic groups.

* * * * *

30

35

40

45

50

55

60

65

**UNITED STATES PATENT OFFICE
CERTIFICATE OF CORRECTION**

Patent No. 3,997,504 Dated December 14, 1976

Inventor(s) Richard W. Plymale

It is certified that error appears in the above-identified patent and that said Letters Patent are hereby corrected as shown below:

Column 1, line 65, at the right-hand end of the formula set forth, "P" should be --F--.

Column 3, line 50, at the right-hand end of the formula set forth, "P" should be --F--.

Column 3, line 63, at the right-hand end of the formula set forth, "P" should be --F--.

Signed and Sealed this

Twenty-ninth Day of March 1977

[SEAL]

Attest:

RUTH C. MASON
Attesting Officer

C. MARSHALL DANN
Commissioner of Patents and Trademarks

APPENDIX D

DIALOG patent family search and corresponding U.S. patent(s).

3/39/1

DIALOG(R) File 345:Inpadoc/Fam.& Legal Stat
(c) 2003 EPO. All rts. reserv.

7868203

Basic Patent (No,Kind,Date): DK 8200563 A 19820814 <No. of Patents: 038>

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applic No	Kind	Date
AR 230005	A1	19840229	AR 288416	A	19820212
AU 8280421	A1	19820819	AU 8280421	A	19820212
AU 550457	B2	19860320	AU 8280421	A	19820212
CA 1236844	A1	19880517	CA 394730	A	19820122
DE 3273725	C0	19861120	EP 82300432	A	19820127
DK 8200563	A	19820814	DK 82563	A	19820210 (BASIC)
EP 58483	A2	19820825	EP 82300432	A	19820127
EP 58483	A3	19831102	EP 82300432	A	19820127
EP 58483	B1	19861015	EP 82300432	A	19820127
EP 58483	TD	19860102	EP 82300432	A	19820127
ES 509512	A1	19830601	ES 509512	A	19820211
ES 8306781	A1	19830916	ES 509512	A	19820211
ES 509512	A5	19830701	ES 509512	A	19820211
FI 8200481	A	19820814	FI 82481	A	19820212
FI 8701097	A	19870312	FI 871097	A	19870312
FI 8701097	A0	19870312	FI 871097	A	19870312
FI 74292	B	19870930	FI 82481	A	19820212
FI 78487	B	19890428	FI 871097	A	19870312
FI 74292	C	19880111	FI 82481	A	19820212
FI 78487	C	19890810	FI 871097	A	19870312
HU 196616	B	19881228	HU 82440	A	19820212
JP 57151607	A2	19820918	JP 8221043	A	19820212
JP 92061008	B4	19920929	JP 8221043	A	19820212
KR 8902019	B1	19890608	KR 82662	A	19820213
KR 9002299	B1	19900410	KR 8813884	A	19881118
MX 165265	B	19921104	MX 7170	A	19820212
SU 1428177	A3	19880930	SU 3394305	A	19820212
US 4482505	A	19841113	US 234560	A	19810213
US 4669983	A	19870602	US 665960	A	19841029
US 4670576	A	19870602	US 665955	A	19841029
US 4855475	A	19890808	US 31561	A	19870330
US 4929746	A	19900529	US 328753	A	19890323
US 5177121	A	19930105	US 500683	A	19900328
US 5304585	A	19940419	US 940051	A	19920903
ZA 8200944	A	19821027	ZA 82944	A	19820212
LV 5387	A3	19940310	LV 93840	A	19930630
LT 2397	A3	19940215	LT 93896	A	19930827
LT 89693	R3	19940215	LT 93896	A	19930827

Priority Data (No,Kind,Date):

US 234560 A 19810213
FI 82481 A 19820212
KR 82662 A 19820213
US 234560 A3 19810213
US 234560 A1 19810213
US 665955 A1 19841029
US 33520 B1 19870401
US 665960 A3 19841029
US 328753 A3 19890323
US 234560 B3 19810213
US 500683 A3 19900328
US 328753 A3 19870323
SU 3394305 A6 19820212

PATENT FAMILY:
ARGENTINA (AR)

Patent (No,Kind,Date): AR 230005 A1 19840229
COMPOSICIONES DENTALES (Spanish)
Patent Assignee: MINNESOTA MINING & MFG
Priority (No,Kind,Date): US 234560 A 19810213
Applic (No,Kind,Date): AR 288416 A 19820212
IPC: * A61K-006/08
Language of Document: Spanish

AUSTRALIA (AU)

Patent (No,Kind,Date): AU 8280421 A1 19820819
DENTIN AND ENAMEL ADHESIVES BASED ON POLYMERIZABLE HALIDES OF ACIDS OF
PHOSPHOROUS (English)
Patent Assignee: MINNESOTA MINING & MFG
Author (Inventor): BUNKER JAMES EDWARD
Priority (No,Kind,Date): US 234560 A 19810213
Applic (No,Kind,Date): AU 8280421 A 19820212
IPC: * A61K-006/08; C07F-009/14; C07F-009/146; C07F-009/42;
C08F-030/02; C09J-003/14
Language of Document: English
Patent (No,Kind,Date): AU 550457 B2 19860320
DENTIN AND ENAMEL ADHESIVES BASED ON POLYMERIZABLE HALIDES OF ACIDS OF
PHOSPHOROUS (English)
Patent Assignee: MINNESOTA MINING & MFG
Author (Inventor): BUNKER JAMES EDWARD
Priority (No,Kind,Date): US 234560 A 19810213
Applic (No,Kind,Date): AU 8280421 A 19820212
IPC: * A61K-006/08; C07F-009/06; C07F-009/14; C07F-009/146;
C07F-009/34; C08F-030/02; C09J-003/14
Language of Document: English

CANADA (CA)

Patent (No,Kind,Date): CA 1236844 A1 19880517
DENTIN AND ENAMEL ADHESIVES (English; French)
Patent Assignee: MINNESOTA MINING & MFG
Author (Inventor): BUNKER JAMES E
Priority (No,Kind,Date): US 234560 A 19810213
Applic (No,Kind,Date): CA 394730 A 19820122
National Class: * 260-457
IPC: * A61C-013/00; C07F-009/08; C08F-130/02
Language of Document: English

GERMANY (DE)

Patent (No,Kind,Date): DE 3273725 C0 19861120
DENTIN AND ENAMEL ADHESIVES (English; French; German)
Patent Assignee: MINNESOTA MINING & MFG (US)
Author (Inventor): BUNKER JAMES E
Priority (No,Kind,Date): US 234560 A 19810213
Applic (No,Kind,Date): EP 82300432 A 19820127
IPC: * A61C-005/00; A61K-006/08; C07F-009/14; C07F-009/146;
C07F-009/42
CA Abstract No: * 97(24)203271Q
Derwent WPI Acc No: * C 82-72687E
Language of Document: English; French; German

GERMANY (DE)

Legal Status (No,Type,Date,Code,Text):
DE 3273725 P 19861120 DE REF CORRESPONDS TO (ENTSPRICHT)
EP 58483 P 19861120
DE 3273725 P 19871029 DE 8364 NO OPPOSITION DURING TERM OF
OPPOSITION (EINSPRUCHSFRIST ABGELAUFEN OHNE
DASS EINSPRUCH ERHOBEN WURDE)
DE 3273725 P 20020214 DE 8339 CEASED/NON-PAYMENT OF THE

ANNUAL FEE (WEGEN NICHTZ. D. JAHRESGEB.
ERLOSCHEN)

DENMARK (DK)

Patent (No,Kind,Date): DK 8200563 A 19820814
DENTIN- OG EMALJEKLAEBEMIDDEL (Danish)
Patent Assignee: MINNESOTA MINING & MFG (US)
Author (Inventor): BUNKER JAMES EDWARD
Priority (No,Kind,Date): US 234560 A 19810213
Applic (No,Kind,Date): DK 82563 A 19820210
IPC: * C07F; A61K
Language of Document: Danish

DENMARK (DK)

Legal Status (No,Type,Date,Code,Text):
DK 82563 A 19810213 DK AAA PRIORITY OF THE APPL.
(PATENT APPL.)
US 234560 A 19810213
DK 82563 A 19820210 DK AEA DATA OF DOMESTIC APPL.
DK 82563 A 19820210
DK 82563 A 19820814 DK A PUBLISHED APPLICATION
DK 82563 A 19930823 DK AHS APPLICATION SHELVED FOR
OTHER REASONS THAN NON-PAYMENT (APPL.
SHELVED FOR OTHER REASONS THAN NON-PAYMENT)

EUROPEAN PATENT OFFICE (EP)

Patent (No,Kind,Date): EP 58483 A2 19820825
DENTIN AND ENAMEL ADHESIVES (English)
Patent Assignee: MINNESOTA MINING & MFG (US)
Author (Inventor): BUNKER JAMES E
Priority (No,Kind,Date): US 234560 A 19810213
Applic (No,Kind,Date): EP 82300432 A 19820127
Designated States: (National) CH; DE; FR; GB; IT; NL; SE
IPC: * A61C-005/00; A61K-006/08; C07F-009/14; C07F-009/146;
C07F-009/42

CA Abstract No: * 97(24)203271Q
Derwent WPI Acc No: * C 82-72687E
Language of Document: English

Patent (No,Kind,Date): EP 58483 A3 19831102
DENTIN AND ENAMEL ADHESIVES (English)
Patent Assignee: MINNESOTA MINING & MFG (US)
Author (Inventor): BUNKER JAMES E
Priority (No,Kind,Date): US 234560 A 19810213
Applic (No,Kind,Date): EP 82300432 A 19820127
Designated States: (National) CH; DE; FR; GB; IT; LI; NL; SE
IPC: * A61C-005/00; A61K-006/08; C07F-009/14; C07F-009/146;
C07F-009/42

Language of Document: English

Patent (No,Kind,Date): EP 58483 B1 19861015
DENTIN AND ENAMEL ADHESIVES (English)
Patent Assignee: MINNESOTA MINING & MFG (US)
Author (Inventor): BUNKER JAMES E
Priority (No,Kind,Date): US 234560 A 19810213
Applic (No,Kind,Date): EP 82300432 A 19820127
Designated States: (National) CH; DE; FR; GB; IT; LI; NL; SE
IPC: * A61C-005/00; A61K-006/08; C07F-009/14; C07F-009/146;
C07F-009/42

Language of Document: English

Patent (No,Kind,Date): EP 58483 TD 19860102
DENTIN UND ZAHNSCHMELZ-HAFTMITTEL. (German)
Patent Assignee: MINNESOTA MINING & MFG (US)
Author (Inventor): BUNKER JAMES E (US)
Priority (No,Kind,Date): US 234560 A 19810213

Applic (No,Kind,Date): EP 82300432 A 19820127
 IPC: * A61C-005/00; A61K-006/08; C07F-009/14; C07F-009/146;
 C07F-009/42
 Language of Document: German

EUROPEAN PATENT OFFICE (EP)

Legal Status (No,Type,Date,Code,Text):

EP 58483	P	19810213	EP AA	PRIORITY (PATENT APPLICATION) (PRIORITAET (PATENTANMELDUNG))
EP 58483	P	19820127	EP AE	US 234560 A 19810213 EP-APPLICATION (EUROPAEISCHE ANMELDUNG)
EP 58483	P	19820825	EP AK	EP 82300432 A 19820127 DESIGNATED CONTRACTING STATES (BENANNTTE VERTRAGSSTAATEN)
EP 58483	P	19820825	EP A2	CH DE FR GB IT NL SE PUBLICATION OF APPLICATION WITHOUT SEARCH REPORT (VEROEFFENTLICHUNG DER ANMELDUNG OHNE RECHERCHENBERICHT)
EP 58483	P	19831102	EP AK	DESIGNATED CONTRACTING STATES (BENANNTTE VERTRAGSSTAATEN)
EP 58483	P	19831102	EP A3	CH DE FR GB IT LI NL SE SEPARATE PUBLICATION OF THE SEARCH REPORT (ART. 93) (GESONDERTE VEROEFFENTLICHUNG DES RECHERCHENBERICHTS (ART. 93))
EP 58483	P	19840627	EP 17P	REQUEST FOR EXAMINATION FILED (PRUEFUNGSANTRAG GESTELLT) 840418
EP 58483	P	19850927	EP EL	FR: TRANSLATION OF CLAIMS FILED (FR: TRADUCTION DES REVENDICATIONS A ETE REMISE)
EP 58483	P	19860102	EP DET	DE: TRANSLATION OF PATENT CLAIMS (DE: UEBERSETZUNG DER PATENTANSPRUECHE)
EP 58483	P	19861006	EP ITF	IT: TRANSLATION FOR A EP PATENT FILED (IT: DEPOSITO TRADUZIONE DI BREVETTO EUROPEO) BARZANO' E ZANARDO ROMA S.P.A.
EP 58483	P	19861015	EP AK	DESIGNATED CONTRACTING STATES MENTIONED IN A PATENT SPECIFICATION (IN EINER PATENTSCHRIFT ANGEFUEHRTE BENANNTTE VERTRAGSSTAATEN)
EP 58483	P	19861015	EP B1	CH DE FR GB IT LI NL SE PATENT SPECIFICATION (PATENTSCHRIFT)
EP 58483	P	19861120	EP REF	CORRESPONDS TO: (ENTSPRICHT)
EP 58483	P	19861205	EP ET	DE 3273725 P 19861120 FR: TRANSLATION FILED (FR: TRADUCTION A ETE REMISE)
EP 58483	P	19870422	EP R20	RECTIFICATIONS OF A PATENT SPECIFICATION (BERICHTIGUNG EINER PATENTSCHRIFT) 870220
EP 58483	P	19870923	EP 26N	NO OPPOSITION FILED (KEIN EINSRUCH EINGELEGT)
EP 58483	P	19890607	GB 732/REG	REGISTRATION OF TRANSACTIONS, INSTRUMENTS OR EVENTS IN THE REGISTER (SECT. 32/1977)
EP 58483	P	19930131	EP ITTA	IT: LAST PAID ANNUAL FEE (IT: TASSA ANNUALE ULTIMO PAGAMENTO)

EP 58483 P 19950131 EP EAL SE: EUROPEAN PATENT IN FORCE
IN SWEDEN (SE: EUROPEISKT PATENT GAELLANDE I
SVERIGE)
82300432.0

EP 58483 P 20020101 GB IF02/REG EUROPEAN PATENT IN FORCE AS
OF 2002-01-01

EP 58483 P 20020215 CH PL/REG PATENT CEASED
(LOESCHUNG/RADIATION/RADIAZION)

EP 58483 P 20020220 GB PE20/REG PATENT EXPIRED AFTER
TERMINATION OF 20 YEARS
20020126

EP 58483 P 20020305 EP EUG SE: EUROPEAN PATENT HAS
LAPSED (SE: EUROPEISKT PATENT HAR UPPHOERT
ATT GAELLA)
82300432.0

EP 58483 P 20020402 EP NLV7 NL: LAPSED BECAUSE OF
REACHING THE MAXIM LIFETIME OF A PATENT (NL:
VERVALLEN WEGENS AFLOOP VAN DE MAXIMALE DUUR)

SPAIN (ES)

Patent (No,Kind,Date): ES 509512 A1 19830601
UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA COMPOSICION POLIMERIZABLEQUE
COMPRENDE UN ESTER POLIMERIZABLE DE UNO O MAS ACIDOS DE FOSFORO Y UN
ACTIVADOR. (Spanish)
Patent Assignee: MINNESOTA MINING & MFG (US)
Priority (No,Kind,Date): US 234560 A 19810213
Applic (No,Kind,Date): ES 509512 A 19820211
IPC: * C08L-085/02; A61K-006/08
Language of Document: Spanish

Patent (No,Kind,Date): ES 8306781 A1 19830916
UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA COMPOSICION POLIMERIZABLEQUE
COMPRENDE UN ESTER POLIMERIZABLE DE UNO O MAS ACIDOS DE FOSFORO Y UN
ACTIVADOR. (Spanish)
Patent Assignee: MINNESOTA MINING & MFG (US)
Priority (No,Kind,Date): US 234560 A 19810213
Applic (No,Kind,Date): ES 509512 A 19820211
IPC: * C08L-085/02; A61K-006/08
Language of Document: Spanish

Patent (No,Kind,Date): ES 509512 A5 19830701
UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA COMPOSICION POLIMERIZABLEQUE
COMPRENDE UN ESTER POLIMERIZABLE DE UNO O MAS ACIDOS DE FOSFORO Y UN
ACTIVADOR. (Spanish)
Patent Assignee: MINNESOTA MINING & MFG (US)
Priority (No,Kind,Date): US 234560 A 19810213
Applic (No,Kind,Date): ES 509512 A 19820211
IPC: * C08L-085/02; A61K-006/08
Language of Document: Spanish

FINLAND (FI)

Patent (No,Kind,Date): FI 8200481 A 19820814
TANDBENS- OCH EMALJLIM (Swedish)
Patent Assignee: MINNESOTA MINING & MFG (US)
Author (Inventor): BUNKER JAMES EDWARD
Priority (No,Kind,Date): US 234560 A 19810213
Applic (No,Kind,Date): FI 82481 A 19820212
IPC: * C08F
Language of Document: Finnish; Swedish

Patent (No,Kind,Date): FI 8701097 A 19870312
POLYMERISERBARA KOMPOSITIONER OCH POLYMERISERBARA FOERENINGAR SAMT
DERAS ANVAENDNING. (Swedish)
Patent Assignee: MINNESOTA MINING & MFG (US)
Author (Inventor): BUNKER JAMES EDWARD (US)
Priority (No,Kind,Date): FI 82481 A 19820212; US 234560 A

19810213
 Applic (No,Kind,Date): FI 871097 A 19870312
 IPC: * C08F
 Language of Document: Finnish; Swedish
 Patent (No,Kind,Date): FI 8701097 A0 19870312
 POLYMERISERBARA KOMPOSITIONER OCH POLYMERISERBARA FOERENINGAR SAMT
 DERAS ANVAENDNING. (Swedish)
 Patent Assignee: MINNESOTA MINING & MFG (US)
 Author (Inventor): BUNKER JAMES EDWARD (US)
 Priority (No,Kind,Date): FI 82481 A 19820212; US 234560 A
 19810213
 Applic (No,Kind,Date): FI 871097 A 19870312
 IPC: * C08G
 Language of Document: Finnish; Swedish
 Patent (No,Kind,Date): FI 74292 B 19870930
 TANDBENS- OCH EMALJLIM. (Swedish)
 Patent Assignee: MINNESOTA MINING & MFG (US)
 Author (Inventor): BUNKER JAMES EDWARD (US)
 Priority (No,Kind,Date): US 234560 A 19810213
 Applic (No,Kind,Date): FI 82481 A 19820212
 IPC: * C08F-030/02; A61K-006/08
 Language of Document: Finnish; Swedish
 Patent (No,Kind,Date): FI 78487 B 19890428
 POLYMERISERBARA KOMPOSITIONER OCH POLYMERISERBARA FOERENINGAR SAMT
 DERAS ANVAENDNING. (Swedish)
 Patent Assignee: MINNESOTA MINING & MFG (US)
 Author (Inventor): BUNKER JAMES EDWARD (US)
 Priority (No,Kind,Date): FI 82481 A 19820212; US 234560 A
 19810213
 Applic (No,Kind,Date): FI 871097 A 19870312
 IPC: * C08F-030/02; A61K-006/08; C07F-009/02
 CA Abstract No: * 97(24)203271Q
 Derwent WPI Acc No: * C 82-72687E
 Language of Document: Finnish; Swedish
 Patent (No,Kind,Date): FI 74292 C 19880111
 TANDBENS- OCH EMALJLIM. (Swedish)
 Patent Assignee: MINNESOTA MINING & MFG (US)
 Author (Inventor): BUNKER JAMES EDWARD (US)
 Priority (No,Kind,Date): US 234560 A 19810213
 Applic (No,Kind,Date): FI 82481 A 19820212
 IPC: * C08F-030/02; A61K-006/08
 CA Abstract No: * 97(24)203271Q
 Derwent WPI Acc No: * C 82-72687E
 Language of Document: Finnish; Swedish
 Patent (No,Kind,Date): FI 78487 C 19890810
 POLYMERISERBARA KOMPOSITIONER OCH POLYMERISERBARA FOERENINGAR SAMT
 DERAS ANVAENDNING. (Swedish)
 Patent Assignee: MINNESOTA MINING & MFG (US)
 Author (Inventor): BUNKER JAMES EDWARD (US)
 Priority (No,Kind,Date): FI 82481 A 19820212; US 234560 A
 19810213
 Applic (No,Kind,Date): FI 871097 A 19870312
 IPC: * C08F-030/02; A61K-006/08; C07F-009/02
 CA Abstract No: * 97(24)203271Q
 Derwent WPI Acc No: * C 82-72687E
 Language of Document: Finnish; Swedish

HUNGARY (HU)

Patent (No,Kind,Date): HU 196616 B 19881228
 PROCESS FOR PRODUCING ORGANIC PHOSPHORIC ACID ESTERS AND POLYMERIZED
 COATING MATERIAL UTILIZABLE AS AUXILIARY FOR DENTAL TECHNIQUE
 (English)
 Patent Assignee: MINNESOTA MINING & MFG

Author (Inventor): BUNKER JAMES E
Priority (No,Kind,Date): US 234560 A 19810213
Applic (No,Kind,Date): HU 82440 A 19820212
IPC: * C08F-030/02; C08F-265/06; A61K-006/02
CA Abstract No: * 97(24)203271Q
Derwent WPI Acc No: * C 82-72687E
Language of Document: Hungarian

JAPAN (JP)

Patent (No,Kind,Date): JP 57151607 A2 19820918
DENTAL ADHESIVE (English)
Patent Assignee: MINNESOTA MINING & MFG
Author (Inventor): JIEEMUSU EDOWAADO BANKAA
Priority (No,Kind,Date): US 234560 A 19810213
Applic (No,Kind,Date): JP 8221043 A 19820212
IPC: * C08F-030/02; C09J-003/14
Language of Document: Japanese
Patent (No,Kind,Date): JP 92061008 B4 19920929
Patent Assignee: MINNESOTA MINING & MFG
Author (Inventor): JEEMUSU EDOWAADO BANKAA
Priority (No,Kind,Date): US 234560 A 19810213
Applic (No,Kind,Date): JP 8221043 A 19820212
IPC: * C08F-030/02; A61K-006/00; C09J-004/00
Language of Document: Japanese

KOREA, REPUBLIC (KR)

Patent (No,Kind,Date): KR 8902019 B1 19890608
DENTAL POLYMERIZABLE COMPOSITION (English)
Patent Assignee: MINNESOTA MINING & MFG (US)
Author (Inventor): BUNKER JAMES E (US)
Priority (No,Kind,Date): US 234560 A 19810213
Applic (No,Kind,Date): KR 82662 A 19820213
IPC: * A61K-006/08
CA Abstract No: * 97(24)203271Q
Derwent WPI Acc No: * C 82-72687E
Language of Document: Korean
Patent (No,Kind,Date): KR 9002299 B1 19900410
DENTIN AND ENAMEL ADHESIVES (English)
Patent Assignee: MINNESOTA MINING & MFG (US)
Author (Inventor): BENGKER JAMES L (US)
Priority (No,Kind,Date): US 234560 A 19810213; KR 82662 A 19820213
Applic (No,Kind,Date): KR 8813884 A 19881118
IPC: * C07F-009/28
CA Abstract No: * 97(24)203271Q
Derwent WPI Acc No: * C 82-72687E
Language of Document: Korean

LATVIA (LV)

Patent (No,Kind,Date): LV 5387 A3 19940310
STOMATOLOGISKAIS SASTAVS (English)
Patent Assignee: MINNESOTA MINING & MFG (US)
Author (Inventor): BUNKER JAMES EDWARD (US)
Priority (No,Kind,Date): SU 3394305 A6 19820212; US 234560 A 19810213
Applic (No,Kind,Date): LV 93840 A 19930630
IPC: * A61K-006/08
CA Abstract No: * 97(24)203271Q
Derwent WPI Acc No: * C 82-72687E
Language of Document: Latvian

MEXICO (MX)

Patent (No,Kind,Date): MX 165265 B 19921104

PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA COMPOSICION ADHESIVA PARA LOS DIENTES Y
PRODUCTO OBTENIDO (Spanish)
Patent Assignee: MINNESOTA MINING & MFG (US)
Author (Inventor): BUNKER JAMES E (US)
Priority (No,Kind,Date): US 234560 A 19810213
Applic (No,Kind,Date): MX 7170 A 19820212
IPC: * A61K-006/087; A61C-013/23
CA Abstract No: * 97(24)203271Q
Derwent WPI Acc No: * C 82-72687E
Language of Document: Spanish

UNION OF THE SOVIET SOCIALIST REPUBLICS (SU)

Patent (No,Kind,Date): SU 1428177 A3 19880930
TOOTH FILLER COMPOUND (English)
Patent Assignee: MINNESOTA MINING & MFG (US)
Author (Inventor): BUNKER DZHEMS EDVARD (US)
Priority (No,Kind,Date): US 234560 A 19810213
Applic (No,Kind,Date): SU 3394305 A 19820212
IPC: * A61K-006/08
CA Abstract No: * 97(24)203271Q
Derwent WPI Acc No: * C 82-72687E
Language of Document: Russian

UNITED STATES OF AMERICA (US)

Patent (No,Kind,Date): US 4482505 A 19841113
OLEFINIC ESTERS OF PHOSPHORUS CHLORIDES AND BROMIDES (English)
Patent Assignee: MINNESOTA MINING & MFG (US)
Author (Inventor): BUNKER JAMES E (US)
Priority (No,Kind,Date): US 234560 A 19810213
Applic (No,Kind,Date): US 234560 A 19810213
National Class: * 260952000
IPC: * C07F-009/146; C07F-009/14
CA Abstract No: * 97(24)203271Q
Derwent WPI Acc No: * C 82-72687E
Language of Document: English

Patent (No,Kind,Date): US 4669983 A 19870602
DENTIN AND ENAMEL ADHESIVE (English)
Patent Assignee: MINNESOTA MINING & MFG (US)
Author (Inventor): BUNKER JAMES E (US)
Priority (No,Kind,Date): US 234560 A3 19810213
Applic (No,Kind,Date): US 665960 A 19841029
Addnl Info: Abandoned
National Class: * 433217100; 433199100; 433201100; 433220000;
523115000; 523116000; 523117000; 523118000
IPC: * A61K-006/08
Language of Document: English

Patent (No,Kind,Date): US 4670576 A 19870602
POLYMERIZABLE PHOSPHORUS ESTERS (English)
Patent Assignee: MINNESOTA MINING & MFG (US)
Author (Inventor): BUNKER JAMES E (US)
Priority (No,Kind,Date): US 234560 A1 19810213
Applic (No,Kind,Date): US 665955 A 19841029
Addnl Info: Abandoned
National Class: * 558182000; 558155000; 558202000; 523115000;
433215000
IPC: * C07F-009/14
Language of Document: English

Patent (No,Kind,Date): US 4855475 A 19890808
(METH)ACRYLIC ESTERS OF PHOSPHORIC ACID ESTER DIHALIDES (English)
Patent Assignee: MINNESOTA MINING & MFG (US)
Author (Inventor): BUNKER JAMES E (US)
Priority (No,Kind,Date): US 665955 A1 19841029; US 234560 A1
19810213

Applic (No,Kind,Date): US 31561 A 19870330
 Addnl Info: 4670576 Patented; Abandoned
 National Class: * 558182000
 IPC: * C07F-009/14
 CA Abstract No: * 97(24)203271Q
 Derwent WPI Acc No: * C 82-72687E
 Language of Document: English
 Patent (No,Kind,Date): US 4929746 A 19900529
 DENTIN AND ENAMEL ADHESIVE (English)
 Patent Assignee: MINNESOTA MINING & MFG (US)
 Author (Inventor): BUNKER JAMES E (US)
 Priority (No,Kind,Date): US 33520 B1 19870401; US 665960 A3
 19841029; US 234560 A3 19810213
 Applic (No,Kind,Date): US 328753 A 19890323
 Addnl Info: 4669983 Patented
 National Class: * 558092000
 IPC: * C07F-009/14
 CA Abstract No: * 97(24)203271Q
 Derwent WPI Acc No: * C 82-72687E
 Language of Document: English
 Patent (No,Kind,Date): US 5177121 A 19930105
 DENTIN AND ENAMEL ADHESIVE (English)
 Patent Assignee: MINNESOTA MINING & MFG (US)
 Author (Inventor): BUNKER JAMES E (US)
 Priority (No,Kind,Date): US 328753 A3 19890323; US 33520 B1
 19870401; US 665960 A3 19841029; US 234560 B3 19810213
 Applic (No,Kind,Date): US 500683 A 19900328
 Addnl Info: 4929746 Patented; 4669983 Patented
 National Class: * 523116000; 523115000; 524547000; 526277000
 IPC: * A61C-005/00; C08F-130/02
 CA Abstract No: * 97(24)203271Q
 Derwent WPI Acc No: * C 82-72687E
 Language of Document: English
 Patent (No,Kind,Date): US 5304585 A 19940419
 DENTIN AND ENAMEL ADHESIVE (English)
 Patent Assignee: MINNESOTA MINING & MFG (US)
 Author (Inventor): BUNKER JAMES E (US)
 Priority (No,Kind,Date): US 500683 A3 19900328; US 328753 A3
 19870323; US 33520 B1 19870401; US 665960 A3 19841029; US 234560
 B3 19810213
 Applic (No,Kind,Date): US 940051 A 19920903
 Addnl Info: 5177121 Patented; 4929746 Patented; 4669983 Patented
 National Class: * 523116000; 523118000; 526276000; 526277000;
 526278000
 IPC: * C08F-130/02
 CA Abstract No: * 97(24)203271Q
 Derwent WPI Acc No: * C 82-72687E
 Language of Document: English
 UNITED STATES OF AMERICA (US)
 Legal Status (No,Type,Date,Code,Text):
 US 4482505 P US AE APPLICATION DATA (PATENT) (APPL. DATA
 (PATENT))
 US @@ A
 US 4482505 P 19810213 US AE APPLICATION DATA (PATENT)
 (APPL. DATA (PATENT))
 US 234560 A 19810213
 US 4482505 P 19810213 US AS02 ASSIGNMENT OF ASSIGNOR'S
 INTEREST
 MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY,
 ST. PAUL, MN. A CORP. OF DE. ; BUNKER JAMES
 E. : 19810213
 US 4482505 P 19841113 US A PATENT
 US 4482505 P 19841218 US DJ ALL REFERENCES SHOULD BE

DELETED, NO PATENT WAS GRANTED

US 4482505	P	20000718	US WDR	PATENT WITHDRAWN ACCORDING
			TO LISTING	ISSUED BY THE USPTO ON PRS-DATE
US 4669983	P	19810213	US AA	PRIORITY
		US 234560	A3	19810213
US 4669983	P	19841029	US AE	APPL. DATA (PATENT)
		US 665960	A	19841029
US 4669983	P	19870602	US A	PATENT
US 4670576	P	19810213	US AA	PRIORITY
		US 234560	A1	19810213
US 4670576	P	19841029	US AE	APPL. DATA (PATENT)
		US 665955	A	19841029
US 4670576	P	19870602	US A	PATENT
US 4855475	P	19810213	US AA	PRIORITY
		US 234560	A1	19810213
US 4855475	P	19841029	US AA	PRIORITY
		US 665955	A1	19841029
US 4855475	P	19870330	US AE	APPLICATION DATA (PATENT)
			(APPL. DATA (PATENT))	
		US 31561	A	19870330
US 4855475	P	19890808	US A	PATENT
US 4929746	P	19810213	US AA	PRIORITY
		US 234560	A3	19810213
US 4929746	P	19841029	US AA	PRIORITY
		US 665960	A3	19841029
US 4929746	P	19870401	US AA	PRIORITY
		US 33520	B1	19870401
US 4929746	P	19890323	US AE	APPLICATION DATA (PATENT)
			(APPL. DATA (PATENT))	
		US 328753	A	19890323
US 4929746	P	19900529	US A	PATENT
US 5177121	P	19810213	US AA	PRIORITY
		US 234560	B3	19810213
US 5177121	P	19841029	US AA	PRIORITY
		US 665960	A3	19841029
US 5177121	P	19870401	US AA	PRIORITY
		US 33520	B1	19870401
US 5177121	P	19890323	US AA	PRIORITY
		US 328753	A3	19890323
US 5177121	P	19900328	US AE	APPLICATION DATA (PATENT)
			(APPL. DATA (PATENT))	
		US 500683	A	19900328
US 5177121	P	19930105	US A	PATENT
US 5177121	P	19940118	US CC	CERTIFICATE OF CORRECTION
US 5304585	P	19810213	US AA	PRIORITY
		US 234560	B3	19810213
US 5304585	P	19841029	US AA	PRIORITY
		US 665960	A3	19841029
US 5304585	P	19870323	US AA	PRIORITY
		US 328753	A3	19870323
US 5304585	P	19870401	US AA	PRIORITY
		US 33520	B1	19870401
US 5304585	P	19900328	US AA	PRIORITY
		US 500683	A3	19900328
US 5304585	P	19920903	US AE	APPLICATION DATA (PATENT)
			(APPL. DATA (PATENT))	
		US 940051	A	19920903
US 5304585	P	19940419	US A	PATENT
US 5304585	P	19960604	US CC	CERTIFICATE OF CORRECTION

SOUTH AFRICA (ZA)

Patent (No,Kind,Date): ZA 8200944 A 19821027
DENTIN AND ENAMEL ADHESIVES (English)

Patent Assignee: MINNESOTA MINING & MFG
Author (Inventor): BUNKER JAMES EDWARD
Priority (No,Kind,Date): US 234560 A 19810213
Applic (No,Kind,Date): ZA 82944 A 19820212
IPC: * A61K
CA Abstract No: * 97(24)203271Q
Derwent WPI Acc No: * C 82-72687E
Language of Document: English

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Publication number:

**0 058 483
A2**

(12)

EUROPEAN PATENT APPLICATION

(21) Application number: 82300432.0

(22) Date of filing: 27.01.82

(51) Int. Cl.³: **A 61 C 5/00**
A 61 K 6/08, C 07 F 9/14
C 07 F 9/146, C 07 F 9/42

(30) Priority: 13.02.81 US 234560

(43) Date of publication of application:
25.08.82 Bulletin 82/34

(84) Designated Contracting States:
CH DE FR GB IT LI NL SE

(71) Applicant: MINNESOTA MINING AND
MANUFACTURING COMPANY
3M Center, P.O. Box 33427
St. Paul, MN 55133(US)

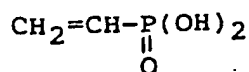
(72) Inventor: Bunker, James E.
2501 Hudson Road P.O. Box 33427
St. Paul Minnesota 55133(US)

(74) Representative: Ballie, Iain Cameron et al,
c/o Ladas & Parry Isartorplatz 5
D-8000 München 2(DE)

(54) Dentin and enamel adhesives.

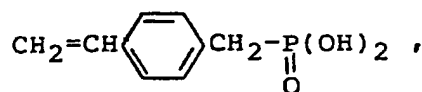
(57) Compositions for use in dentistry which provide adhesion to dentin and enamel without the need for acid etching thereof, the compositions containing organic esters of phosphorus acids having chlorine or bromine bonded directly to phosphorus, and the organic radical of said esters containing at least one polymerizable functional group, and methods for using such compositions to repair or veneer dental tissue.

EP 0 058 483 A2



II

and



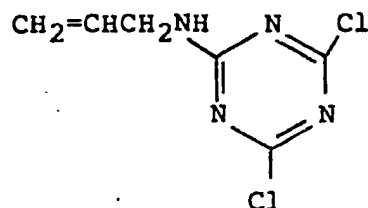
III

see M. Anbar and E. Farley, J. Dent. Res., 53, 879 (1974)
 5 and E. Farley, R. Jones, and M. Anbar, J. Dent. Res., 56,
 943 (1977).

Various phosphoric acid and phosphonic acid
 esters have been described as having good adhesion to
 dentin in patent applications and patents, see, e.g.,
 10 U. S. Patent Nos. 4,182,035, 4,222,780, and 4,235,633,
 O.L.S. No. 2711234, and Japanese laid-open application
 Nos. 77-113089, 78-30193, 78-39331, 78-67740, 78-69494,
 78-110637, 78-113843, 78-134037, 78-144939, 78-138441,
 79-21438, and 79-28339. Also, there has been introduced
 15 in Japan a dental liner composition, under the name
 "Clearfil", utilizing a two-part resin system. The first
 (catalyst) portion of such resin system contains a
 polymerizable phosphoric acid of undetermined structure.
 The second (universal) part of such resin system contains
 20 an ethanolic solution of sodium benzene sulfinat and
 N,N-dihydroxyethyl-p-toluidine (the latter compound will
 be referred to hereafter as "DHPT"). It has been
 recommended that the use of this composition be preceded
 by acid etching of the exposed dentin (e.g., with
 25 ortho-phosphoric acid) prior to application of the liner
 composition. However, the long term physiological affects
 of such acid etching are unknown, and the efficacy of acid
 etching of dentin has been questioned by practitioners,
 see, e.g., M.G. Buonocore, "The Challenge of Bonding to
 30 Dentin", The Acid Etch Technique, L. M. Silverstone and I.
 L. Dogon, Eds., Proceedings of an International Symposium
 at St. Moritz, Switzerland, Dec. 16-18, 1974, North
 Central Publishing Co. (St. Paul, 1975). Also, acid
 etching is a somewhat difficult procedure to carry out,
 35 since the highly corrosive acid is injurious to the soft
 tissues of the mouth. In addition, commercial products

containing ortho-phosphoric acid are, in some jurisdictions, subjected to special transportation requirements which increase the costs of shipping dental supplies (e.g. restoration kits) which contain vials of
5 ortho-phosphoric acid.

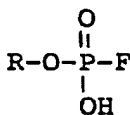
A non-phosphorus acid compound which is said to possess bonding capability to dentin is reported in U.S. Patent No. 4,203,220. The preferred compound in said patent is 2-N'-allylamino-4,6-dichloro-1,3,5-triazine
10 (IV):



15

IV

Organic esters of monofluorophosphoric acid having the formula (V):



20

V

wherein R is an unsaturated addition polymerizable group have been described as having good adhesion to hard tooth tissues in U.S. Patent Nos. 3,882,600 and 3,997,504,
25 although no indication regarding the adhesion to dentin of such esters of monofluorophosphoric acid is given in said patents.

In U.S. Patent No. 3,629,187 there are described various adducts for use as dental resins, made by
30 combining diglycidyl methacrylate of Bisphenol A (hereafter referred to as "BIS-GMA") and isocyanate or diiso-

cyanate. Phosphorus-containing adducts are not described in said patent.

U.S. Patent No. 2,674,590 describes various poly-condensation products in which phosphorus atoms are
5 linked to two chain-forming aromatic esterifying groups and to one branched aromatic esterifying group containing a diphenyl group. U.S. Patent No. 2,871,263 describes various phosphoric dihalides in which phosphorus is bonded to two halogen atoms, is doubly bonded to an oxygen atom,
10 and is singly bonded to a monovalent aromatic hydrocarbon radical containing at least one olefinic double bond and having at least one halogen atom attached to a carbon atom therein. U.S. Patent No. 4,030,933 describes phosphorus and halogen containing polymers prepared by reacting a
15 halogenated derivative of bis(hydroxyethyl) terephthalate with a halogen-containing phosphorus monomer, the resulting polymer having repeating units in which halogen is not bonded directly to phosphorus.

A dentin adhesive composition should desirably
20 offer good adhesion to both dentin and tooth enamel, as well as adhering well to other restorative and composite resins, crowns, and/or orthodontic brackets currently in use ("restorative" and "composite" will be used essentially interchangeably herein, in recognition of the
25 fact that due to differing standards currently in effect throughout the world, an individual dental adhesive composition might be regarded as a "restorative" in some jurisdictions and as a "composite" in others). Also, a dentin adhesive composition should desirably reduce the
30 need for detailed cavity preparation such as undercutting. In addition, a dentin adhesive composition should withstand repeated thermally-induced expansion and contraction while minimizing marginal leakage between the adhesive composition and adjacent tooth tissue or
35 restorative or composite materials. Also, it would be desirable if a dentin adhesive composition offered sufficiently strong bonding to dentin and enamel that the

-5-

acid etching technique currently used for most dental restorations could be eliminated.

Disclosure of Invention

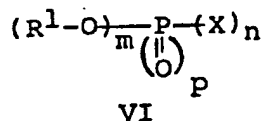
The present invention provides, in one aspect,
5 polymerizable compounds having particularly valuable use in dentistry, comprising an organic ester of one or more acids of phosphorus (hereafter referred to as "phosphorus acid esters"), the organic radical of said ester containing at least one polymerizable functional group, characterized in
10 that said ester has chlorine or bromine bonded directly to phosphorus. The present invention also provides a method for making such compounds.

In addition, the present invention provides dental liner compositions comprising at least one of said
15 phosphorus acid esters together with at least one sulfur compound having sulfur in the +2 or +4 oxidation state, and optionally further comprising at least one tertiary amine, and at least one free-radical initiator, the resulting compositions being packaged in a stable, conveniently mixable configuration. This invention also
20 provides dental restorative, composite, or adhesive compositions comprising at least one of said phosphorus acid esters, at least one tertiary amine, at least one free-radical initiator, and optionally including at least
25 one sulfur compound having sulfur in the +2 or +4 oxidation state, the resulting compositions being packaged in a stable, conveniently mixable configuration. Also, the present invention provides a method for using said
30 liner, restorative, and composite compositions to repair or veneer hard dental tissue, and a method for applying orthodontic brackets or crowns to hard dental tissue using said adhesive compositions.

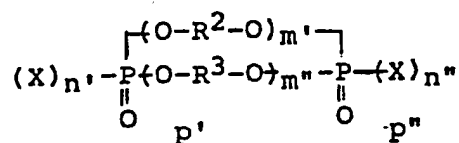
Detailed Description

In the practice of the present invention, the
35 preferred phosphorus acid esters can be characterized by

the formulas (VI) and (VII):



5



VII

wherein

- 10 m is 1 to 3,
 m' and m'' are zero or 1 and are the same or different,
 n is 1 to 4,
 n' and n'' are independently zero to 4 and are the same or different, with the proviso that n' and
15 n'' are both not zero,
 p , p' , and p'' are zero or 1 and are the same or different,
 $m+n+2p = 3$ or 5,
 $m'+m''+n'+2p' = 3$ or 5,
20 $m'+m''+n''+2p'' = 3$ or 5,
 R^1 is a monovalent olefinic organic radical (preferably alkenyl, alkenoxy, cycloalkenyl, aralkenyl, or alkenaryl, having 2 to 40 carbon atom which can be straight chain, branched, or cyclic, c.
25 contain skeletal hetero atoms, i.e., atoms other than carbon (e.g., oxygen, sulfur, or non-basic nitrogen atoms), and can be unsubstituted or substituted with non-interfering moieties, e.g., moieties which do not interfere with free-radical polymerization of said
30 phosphorus acid esters,

R^2 and R^3 are divalent olefinic organic radicals

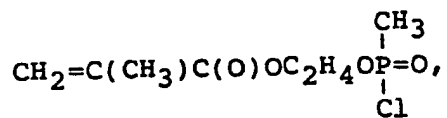
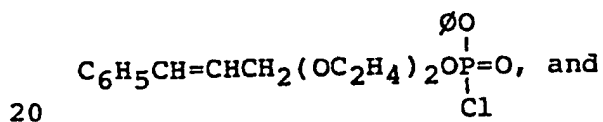
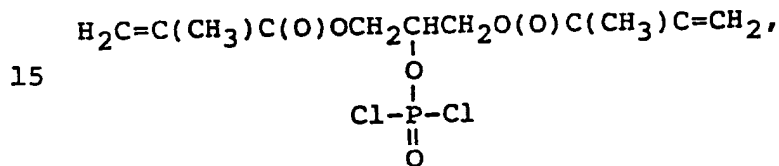
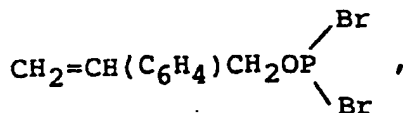
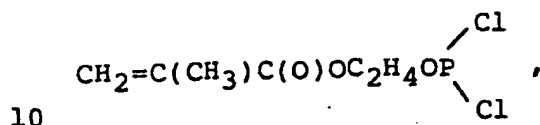
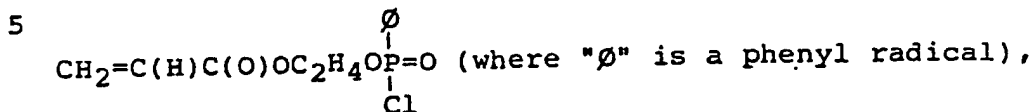
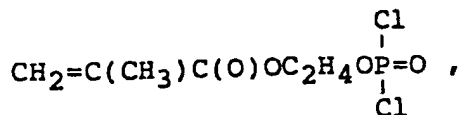
(preferably alkenylidene, oxyalkenylidene, cycloalkenylidene, arylenealkenylidene, or alkenylidenearylene, having 2 to 40 carbon atoms) which can be straight chain, branched, or cyclic, can contain skeletal hetero atoms, can be unsubstituted or substituted with non-interfering moieties, and are the same or different, and

X is Cl, Br, or R^4 , where R^4 is an aliphatic or oxyaliphatic radical having 1 to 12 carbon atoms, and each X is the same as or different from other X, with the proviso that at least one X is Cl or Br.

Compounds of formula VI and VII contain tri-valent or pentavalent phosphorus atoms. In compounds of formula VI, phosphorus is bonded to at least one chlorine or bromine atom. In compounds of formula VII, at least one phosphorus atom is bonded to at least one chlorine or bromine atom. Preferably in compounds of this invention, phosphorus is bonded to chlorine. Preferably the phosphorus acid esters of this invention contain at least one double bond between phosphorus and oxygen or sulfur, with a double bond to oxygen being preferred. Most preferably two or more polymerizable functional groups per phosphorus atom are contained in the phosphorus acid esters of this invention. Also, the phosphorus acid esters of this invention are preferably liquids at room temperature.

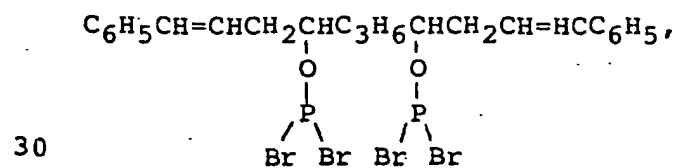
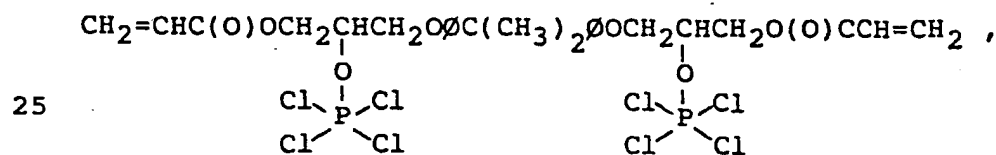
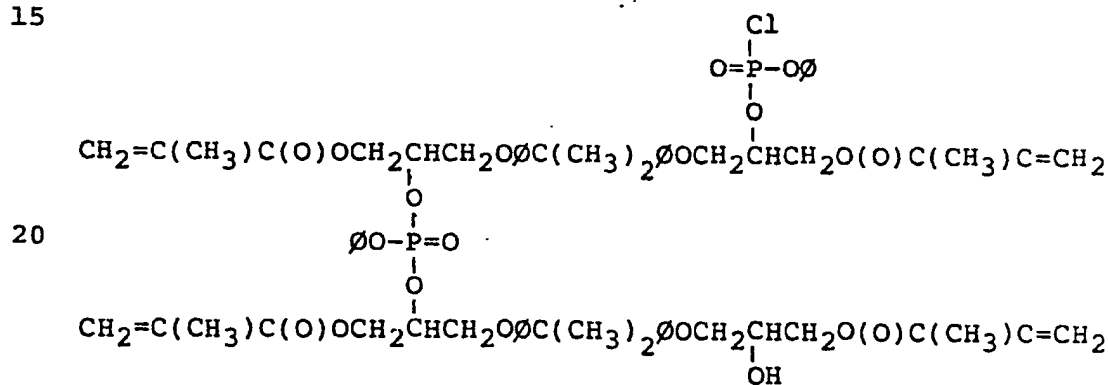
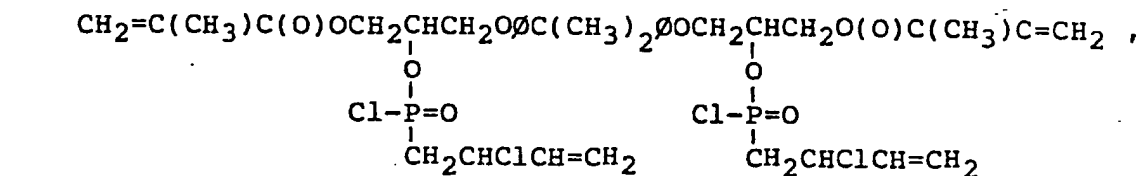
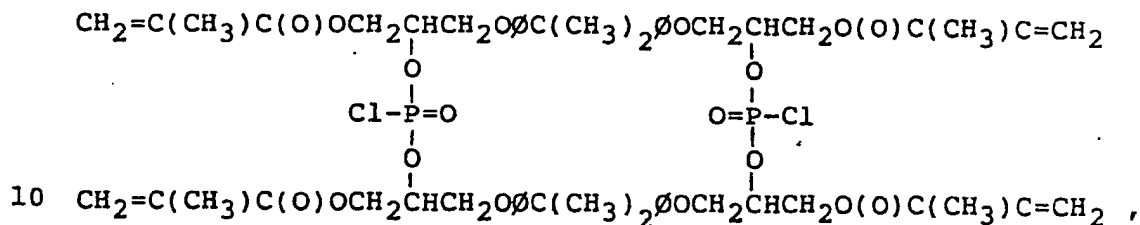
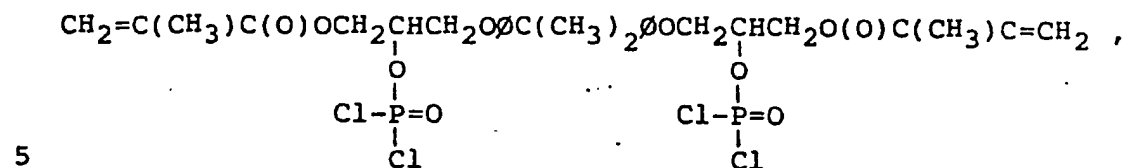
The polymerizable functional group in the compounds of this invention is preferably a free-radically polymerizable group, such as an olefin, and is most preferably a monofunctional or difunctional acryl or methacryl radical. Other polymerizable functional groups include monofunctional or difunctional vinyl, allyl, crotyl, and cinnamyl radicals.

Representative compounds of formula VI include:

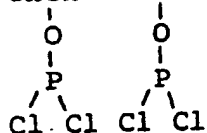


as well as mixtures of more than one of the above
25 compounds.

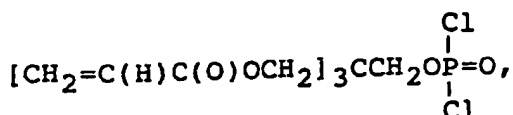
Representative compounds of formula VII include:



$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}-\text{O}-\text{HCCH}=\text{CH}_2$, and



5



as well as mixtures of more than one of the above compounds.

10

The phosphorus acid esters of the invention can be used individually or in the form of adducts containing more than one phosphorus acid ester of the invention. Preferably, the phosphorus acid esters of the invention are prepared by combining a chlorine-containing or bromine-containing phosphorus acid (e.g., phosphorus oxychloride, POCl_3 , also known as phosphoryl chloride) with a polymerizable monomer having at least one reactive hydroxyl group (e.g., BIS-GMA). When the polymerizable monomer has a high initial viscosity, it is preferable to mix the phosphorus acid with the polymerizable monomer and a suitable diluent, e.g., triethyleneglycol dimethacrylate.

20

The phosphorus acid and polymerizable monomer having at least one hydroxyl group will react at low temperature, e.g., at room temperature, and the reaction mixture will increase in viscosity, preferably reaching an equilibrium state that is stable over time. The reaction product of such a mixture will generally be an adduct, the phosphorus acid esters of which are the product of reactions between some or all of the various hydroxyl groups of the polymerizable monomer and available chlorine or bromine atoms of the phosphorus acid. Sufficient phosphorus acid should be added to the polymerizable monomer to provide good bonding and handling performance in liner, restorative, or composite compositions prepared therewith. For an adduct prepared by combining phosphorus

30

35

oxychloride and BIS-GMA, about 0.25 to twenty percent by weight phosphorus oxychloride, and preferably about one to ten percent by weight phosphorus oxychloride should be used, based on the weight of BIS-GMA. Because BIS-GMA contains two hydroxyl groups per molecule, the above weight percentage values represent equivalent ratios of POCl_3 to BIS-GMA of about 0.025:1 to 1:1, preferably about 0.05:1 to 0.5:1. Suitable adjustment of such equivalent ratios should be made when phosphorus acid esters of this invention are prepared from polymerizable monomers having other hydroxyl functionality, e.g., monofunctionality or trifunctionality. Also, suitable adjustment of such equivalent ratios should be made when phosphorus acid esters of this invention are prepared from phosphorus acids other than phosphorus oxychloride. Expressed in terms of the ratio of halogen atoms in the phosphorus acid to hydroxyl groups in the polymerizable monomer, the phosphorus acid and polymerizable monomer should be combined in a ratio of halogen atom to hydroxyl group between about 0.0375:1 to 1.5:1, preferably about 0.075:1 to 0.75:1.

If lesser amounts of phosphorus acid than those amounts sufficient to provide good bonding and handling performance are used, the resulting adduct may have low adhesion to dentin and enamel when polymerized therewith. If larger amounts of phosphorus acid than those sufficient to provide good bonding and handling are used, the resulting adduct will tend to homopolymerize, thereby having inadequate shelf life.

Other phosphorus acids which can be reacted with polymerizable monomers having reactive hydroxyl groups include CH_3POCl_2 , PCl_3 , PCl_5 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{POCl}_2$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OPOCl}_2$, and PBr_3 . Such phosphorus acids can be used singly or in combination. Phosphorus oxychloride is a preferred phosphorus acid for use in the preparation of phosphorus acid esters of this invention.

Other polymerizable monomers having reactive

hydroxyl groups which can be used in this invention include hydroxyethyl methacrylate, pentaerythritol triacrylate, glycerol dimethacrylate, methyl vinyl alcohol, vinyl benzyl alcohol, allyl alcohol, crotyl
5 alcohol, and cinnamyl alcohol.

The mixing of phosphorus acid and polymerizable monomers having reactive hydroxyl groups can be carried out at room temperature. The attainment of equilibrium between the phosphorus acid and polymerizable monomer can
10 be determined by observing the viscosity of the adduct over time, with equilibrium being indicated by a leveling off of such viscosity.

The adhesive strength, resistance to micro-leakage, and other characteristics of the phosphorus acid
15 esters of this invention can be evaluated by forming a polymerizable composition containing such phosphorus acid esters together with a sulfur compound having sulfur in the +2 or +4 oxidation state (with "oxidation state" being defined according to Hendrickson et al, Organic Chemistry,
20 3d Ed., pp 796-799 (McGraw Hill Co., 1970)), a tertiary amine, and a free-radical initiator. The resulting composition is then tested for adhesive strength and resistance to micro-leakage, using the methods outlined in the examples below, and evaluated for toxicity (e.g.,
25 cytotoxicity to L-929 mouse fibroblasts) and for other desired characteristics (e.g., shelf life).

The liner compositions of the invention ordinarily contain sulfur in the +2 or +4 oxidation state which acts as activator, in amounts of about 0.5 to
30 10 percent by weight. Suitable activators are ordinarily alkali metal salts, such as potassium or sodium salts, or ammonium salts, of sulfur-containing anions such as sulfinate, sulfite, or sulfonate anions. Sodium benzene sulfinate is a preferred activator. Such activators can,
35 if desired, be employed in restorative, composite, and adhesive compositions of this invention.

The liner, restorative, composite, and adhesive

compositions of the invention typically contain a tertiary amine which acts as a polymerization accelerator, in amounts of about 0.5 to 10 percent by weight. Suitable tertiary amines include DHPT, N,N-dimethyl-para-toluidine, 5 N,N-bis(2-hydroxyethyl)-3,5-xylidine, and the like. DHPT is a preferred tertiary amine. To a certain extent it is believed that the use of accelerator can be avoided in compositions of this invention if sufficient activator (i.e., a sulfur compound having sulfur in the +2 or +4 10 oxidation state) is substituted for such accelerator.

Accordingly, the present invention includes compositions containing phosphorus acid ester, activator, and catalyst, as well as compositions containing accelerator in addition to such ingredients.

15 Liner, restorative, composite, and adhesive compositions of the invention typically contain a polymerization catalyst in amounts of about 0.05 to 5 percent by weight. Suitable polymerization catalysts include free-radical initiators such as peroxides, e.g., 20 benzoyl peroxide, acetyl peroxide, lauroyl peroxide, and t-butyl hydroperoxide. Benzoyl peroxide is a preferred catalyst. Photoinitiators (i.e., light-activatable catalysts) such as monoketals of aromatic 1,2-diketones or a combination of benzil and a dialkylamino acrylate or 25 methacrylate can also be used.

When the compositions of the invention are used as liners which are then covered with polymerizable restorative or composite compositions, the liner composition need not contain accelerator or catalyst so 30 long as sufficient accelerator or catalyst can migrate from the polymerizable restorative or composite composition into the liner composition, thereby promoting polymerization of the resin in the liner. However, for optimum reproducibility in use, liner compositions of this 35 invention typically contain measured amounts of activator, accelerator, and catalyst.

Other adjuvants such as solvents, stabilizers,

fillers, pigments, inhibitors, and the like can also be used in the compositions of this invention. The amounts and types of such adjuvants, and their manner of addition to the compositions of this invention will be essentially the same as currently used in existing liner, restorative, composite, or adhesive compositions familiar to those skilled in the art. Ethanol is a preferred solvent for use in liner compositions of this invention. Quartz, and glasses such as zinc glass or other radiopaque glass treated with appropriate silane surface treatment, are preferred fillers for use in restorative and composite compositions of this invention. Asbestos-free talc is a preferred filler for use in adhesive compositions of this invention.

15 The compositions of the invention can be put up in one-part or multiple-part packages. For example, one-part packages of liner compositions of the invention can be prepared by combining one or more of the above-described phosphorus acid esters with activator, accelerator, inhibitor, and light-activatable catalyst. The resulting mixture will remain in a stable, essentially uncured state until exposed to suitable radiation, e.g., actinic light radiation. Also, liner compositions of this invention can be prepared in one-part packages containing phosphorus acid ester and catalyst but omitting activator or accelerator, and relying on an adjacent layer of polymerizable restorative or composite to supply such omitted ingredient. The resulting composition will remain in a stable, uncured state until combined with the missing ingredient, e.g., activator migrating into the liner composition from an adjacent layer of polymerizable restorative or composite composition.

Multiple-part packages of liner compositions of this invention can be prepared, for example, by combining a suitable solvent (e.g., ethanol), activator, and accelerator in a first part, and phosphorus acid ester and catalyst in a second part. While uncombined, the

resulting two-part package will remain in a stable, uncured state. When the two parts are mixed together, e.g., by spatulation or other means, the resulting liner composition will rapidly cure. The amount of each
5 ingredient in such two-part package should be adjusted to allow sufficient working time for the practitioner to mix and apply the liner composition as desired, together with attainment of the desired physical properties in the cured liner.

10 If desired, other combinations of phosphorus acid ester, activator, accelerator, catalyst, and any other desired adjuvants can also be employed in multiple-part packages of liner compositions of this invention. Preferably, a multiple-part liner composition package
15 offers ease of mixing, good shelf life, and desirable physical properties after cure.

One-part packages of restorative, composite, and adhesive compositions of this invention can be prepared, for example, by combining one or more of the above-
20 described phosphorus acid esters with accelerator, inhibitor, light-activatable catalyst, and filler. The resulting mixture will remain in a stable, essentially uncured state until exposed to suitable radiation, e.g., actinic light radiation.

25 Multiple-part packages of restorative, composite, and adhesive compositions of this invention can be prepared, for example, by combining a polymerizable resin (e.g., BIS-GMA), accelerator, and filler in a first part, and phosphorus acid ester, catalyst, and filler in a
30 second part. While uncombined, the resulting two-part package will remain in a stable, uncured state. When the two parts are mixed together, e.g., by spatulation or other means, the resulting restorative, composite, or adhesive composition will rapidly cure. The amount of
35 each ingredient in such two-part package should be adjusted to allow sufficient working time and attainment of desired physical properties.

If desired, other combinations of polymerizable resin, phosphorus acid ester, activator, accelerator, catalyst, filler, and any other desired adjuvants can also be employed in multiple-part packages of restorative, composite, and adhesive compositions of this invention, coincident with attainment of ease of mixing, good shelf life, and desirable physical properties after cure.

When used as liners, the compositions of this invention are applied in a manner similar to that used for existing dental liner compositions. However, cavity preparation is simplified. Excavation can be limited to the removal of damaged or defective tooth structure. Undercutting of the cavity is generally not required. If desired, acid etching of the cavity can be omitted. This invention therefore shortens the time required for completion of a dental restoration and reduces trauma to healthy tooth structure.

When used as a composite or restorative, the compositions of this invention are used in a fashion similar to that used for existing dental composites and restoratives. Preferably, where the compositions of this invention are used as composites or restoratives, they are used in conjunction with a liner prepared according to this invention which is applied to the excavated cavity prior to application of the composite or restorative composition.

When used as an orthodontic bracket adhesive, the compositions of this invention are preferably used as primers in conjunction with existing filled orthodontic bracket adhesives. The compositions of the invention can also be combined with fillers and used in place of such adhesives, preferably in conjunction with a liner prepared according to the present invention. Where desired, e.g., to obtain very high bonding strength, acid etching of the exposed tooth enamel can be employed. However, satisfactory results can often be obtained in the absence of such acid etching, thereby reducing damage to enamel.

The following examples are offered to aid understanding of the present invention and are not to be construed as limiting the scope thereof.

EXAMPLE 1

5 Preparation of Organic Ester of Phosphorous Oxychloride

10 10 g of phosphorus oxychloride was dissolved in a polymerizable monomer mixture containing 95 g of BIS-GMA, 2.0 g of benzoyl peroxide, 95 g of triethylene-glycol dimethacrylate, 0.13 g of butylated hydroxytoluene,
15 0.34 g of phenyl salicylate, and 0.24 g of glycidyl methacrylate. The resulting mixture was allowed to stand at room temperature for 5 days. During this time, the reaction mixture underwent a gradual increase in viscosity from about 200 cps to 1,345 cps, measured at 24°C. No
20 further change in viscosity was apparent upon further standing. Infrared analysis of the resulting product established that the number of hydroxyl groups had diminished. The presence of carbonyl, phenyl, and phosphate groups was also established by IR spectrum
25 analysis. Nuclear magnetic resonance (^{31}P) spectroscopy established that the product contained a mixture of phosphate esters. The formulas and relative amounts of such esters were R^5OPOCl_2 (23 mole percent) $(\text{R}^5\text{O})_2\text{POCl}$ (67 mole percent), and $(\text{R}^5\text{O})_3\text{PO}$ (9 mole percent), where
30 R^5O is the acyl radical remaining after removal of a hydroxyl hydrogen atom from BIS-GMA.

35 The above reaction product was used as the first part of a two-part liner composition. The second part of such liner composition was a solution of three percent by weight sodium benzene sulfinat and one percent by weight DHPT in ethanol. Adhesion of this liner composition to unetched dentin was evaluated using the following procedure. Four bovine teeth of similar age and appearance were partially embedded in circular acrylic disks. The exposed portion of each tooth was ground flat and parallel to the acrylic disk using 120 grit silicon

carbide paper-backed abrasive mounted on a lapidary wheel, in order to expose the tooth dentin. During this and subsequent grinding and polishing steps, the teeth were continuously rinsed with water. Further grinding and
5 polishing of the teeth was carried out by mounting 400 grit silicon carbide paper-backed abrasive, and 600 grit alumina rubber-backed abrasive on the lapidary wheel.

The teeth were then washed with distilled water using a "Water Pik" apparatus set on "hard" for 15
10 seconds, followed by drying with air. One drop of each part of the above two-part liner composition was placed on a mixing pad. The drops were mixed together by hand spatulation for about 5 seconds, painted onto the polished tooth surface, and blown into a thin film with compressed
15 air. A previously prepared teflon mold having a 5 mm diameter hole lined with a gelatin sleeve was clamped around the tooth so that the central axis of the hole in the mold was normal to the polished, liner-coated tooth surface. The cavity in the mold was filled with a
20 standard, premixed dental composite ("Concise" brand, commercially available from 3M). The tooth and mold were allowed to stand for about 10 minutes at room temperature. The mold was then carefully removed from the tooth, leaving a button-like molded composite shape attached to
25 the liner layer. The disk-tooth-liner-composite combination was stored in distilled water at 37°C. for 24 hours.

Adhesion of the liner composition to the polished, unetched bovine dentin was evaluated by placing the tooth mounting disk in a holder and clamping the
30 holder in the jaws of an "Instron" apparatus with the liner layer parallel to the direction of pull. A loop of orthodontic wire (0.44 mm diameter) was placed around the composite button adjacent to the polished tooth surface. The ends of the orthodontic wire were clamped in the
35 pulling jaws of the Instron apparatus, thereby placing the liner bond in shear stress. At a crosshead speed of 5 mm/min, the average measured shear strength of the

liner-dentin bond was 51 kg/cm². If allowed to stand in 37°C distilled water for 42 hours (instead of 24 hours), the average measured strength of the liner-dentin bond was 60 kg/cm².

5 Using the above technique, the liner bond strength on polished bovine enamel was also evaluated, both with and without acid etching for 1 minute with 37% ortho-phosphoric acid. Bond strength on acid etched enamel was an average 370 kg/cm², and bond strength on
10 unetched enamel was an average of 120 kg/cm².

 The above-described liner composition was also evaluated for resistance to thermal cycling. Six samples of the liner composition on unetched dentin, and six samples on unetched enamel, prepared as described above,
15 were thermally cycled between 12° and 46°C. for 500 cycles. Adhesion values were then measured as described above. After cycling, the average liner bond strength on unetched dentin was 40 kg/cm², and the average liner bond strength on unetched enamel was 88 kg/cm².

20 In a comparison run, "Clearfil" liner (commercially available from the Kuraray Co., Ltd.), was similarly evaluated. The initial average bond strength of "Clearfil" liner was 26 kg/cm² on unetched dentin, 200 kg/cm² on etched enamel, and 50 kg/cm² on unetched
25 enamel. After thermal cycling as described above, the average bond strength of "Clearfil" liner was 13 kg/cm² on unetched dentin and 21 kg/cm² on unetched enamel.

EXAMPLE 2

Shelf Stability

30 The composition of the invention shown in Example 1 was stored at 45°C for 4 weeks. When the stored composition was mixed and tested as in Example 1, the initial average liner bond strength values were within 0.3 kg/cm² of the average values of Example 1.

EXAMPLES 3-26Adhesion Value of Other Compositions of
Invention to Unetched Dentin

Using the method of Example 1, different types
5 and amounts of phosphorus acids were combined with the
polymerizable monomer mixture. Set out below in Table 1
are the example number, phosphorus acid used to form the
organic ester, the weight percent of such acid added to
the polymerizable monomer mixture of Example 1, and the
10 bond strengths of the resulting liner compositions when
applied to unetched dentin.

TABLE I

Example	Phosphorus Acid	Weight Percent	Bond strength Kg/cm ²
Number			
5	3	POCl ₃	0.1
	4	POCl ₃	0.25
	5	POCl ₃	0.5
	6	POCl ₃	1.0
	7	POCl ₃	1.5
10	8	POCl ₃	2.0
	9	POCl ₃	2.5
	10	POCl ₃	3.0
	11	POCl ₃	3.5
	12	POCl ₃	4.0
15	13	POCl ₃	4.5
	14	POCl ₃	6.0
	15	POCl ₃	6.5
	16	POCl ₃	7.5
	17	POCl ₃	8.0
20	18	POCl ₃	8.5
	19	POCl ₃	9.1
	20	POCl ₃	10
	21	C ₆ H ₅ POCl ₂	5
	22	C ₆ H ₅ OPOCl ₂	5
25	23	PCl ₃	2.5
	24	PCl ₃	5
	25	PCl ₅	5
	26	PBr ₃	2.5

EXAMPLE 27

Using the method of Example 1, a two-part liner composition was prepared. The first part of the liner composition was prepared by mixing 0.5 g POCl₃, 0.12 g benzoyl peroxide, and 9.5 g pentaerythritol triacrylate. The second part of the liner composition was a solution of three percent by weight sodium benzene sulfinat and one percent by weight DHPT in ethanol. The composition was

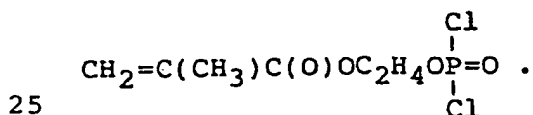
evaluated as in Example 1, and had an average shear strength on unetched dentin of 17 kg/cm².

EXAMPLE 28

Using the method of Example 27, a two-part liner composition was prepared, using a mixture of 0.5 g of POCl₃, 0.057 g benzoyl peroxide, 0.0095 g Bisphenol A, 0.0029 g butylated hydroxytoluene, 4.68 g triethylene-glycol dimethacrylate, and 4.75 g pentaerythritol triacrylate. The average shear strength of the polymerized resin was 12 kg/cm².

EXAMPLE 29

A two-part liner composition containing a monofunctional methacrylate was prepared. The first part of the liner composition was prepared by adding 38.3 g (0.25 moles) POCl₃ to a stirred, ice-cooled solution of 25.3g triethylamine (0.25 moles) in 80 ml tetrahydrofuran and 60 ml ether. To the resulting mixture was added dropwise 32.5 g (0.25 moles) 2-hydroxyethyl methacrylate. The reaction mixture was stirred for about 2 hours, filtered, and the filter cake washed with ether. The resulting red colored filtrate was concentrated to yield an oil weighing 60.5 g and having the formula:



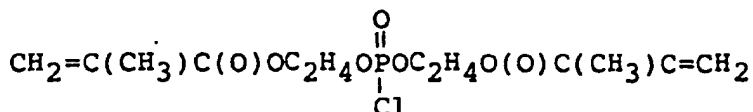
A 5 g portion of this oil was added to a mixture of 98.54 g triethyleneglycol dimethacrylate, 0.062 g butylated hydroxytoluene, 0.2 g Bisphenol A, and 1.2 g benzoyl peroxide.

The second part of the liner composition was a solution of three percent by weight sodium benzene sulfinate and one percent by weight DHPT in ethanol. The composition was evaluated as in Example 1, and had an

average shear strength on unetched dentin of 5 kg/cm².

EXAMPLE 30

Example 29 was repeated using 0.15 moles POCl₃, 0.30 moles triethylamine, and 0.30 moles 2-hydroxyethyl methacrylate, thereby producing the compound:



A liner composition prepared and evaluated as in Example 29 had an average shear strength on unetched dentin of 9 kg/cm².

EXAMPLE 31

The liner compositions of the invention shown in Examples 1, 9, 16, and 19 were used as primers for orthodontic bracket adhesives. The resins were mixed and applied to tooth enamel which had been previously polished with 600 grit silicon carbide paper-backed abrasive, washed with a "Water Pik", and air-dried. A layer of standard orthodontic bracket adhesive ("Concise 1960" brand, commercially available from 3M) was applied to the back of an orthodontic bracket and pad (Bracket No. 007 and Pad No. 065, commercially available from American Orthodontics, Inc.). The adhesive-coated pad was applied to the primer and the resulting assembly allowed to cure for ten minutes at room temperature. The cured assemblies were stored in water at 37°C for 24 hours and then evaluated for average shear strength using the "Instron" apparatus described in Example 1. The results are shown below.

	Primer, from resin of Example	Average Shear Strength
		Kg/cm ²
	1	88
	9	85
5	16	91
	19	78

In a comparison run, standard "Enamel Bond" primer from the "Concise 1960" kit was used in place of the above primers. The average shear strength was 31 kg/cm². Acid etching for one minute with 37% orthophosphoric acid increased the average shear strength using "Enamel Bond" primer to 125 kg/cm².

This example shows that the compositions of this invention can be used as primers in conjunction with a standard orthodontic bracket adhesive, to provide very high average shear strengths without the use of acid etching.

COMPARATIVE EXAMPLE 1

An organic ester of monofluorophosphoric acid described in U.S. Patent No. 3,997,504 was prepared as described in said patent, and then evaluated for adhesion to dentin as in Example 1.

Pure difluorophosphoric acid was obtained following the procedure of P. A. Bernstein et al, Inorg. Chem. 10, 1549 (1971), by cooling 87.4 g of impure difluorophosphoric acid to 0°C. The cooled acid was slowly added to a flask made of "Monel" metal, containing 38 g of P₂O₅. The resulting mixture was allowed to stand with occasional shaking for 1 hour at 0°C. The mixture was then slowly pumped through a trap cooled to -78°C with acetone and "Dry Ice". After about 1.5 hours, 13 g of pure difluorophosphoric acid was collected. The pure acid was a clear, fuming liquid.

A 4.8 g portion of pure difluorophosphoric acid was mixed dropwise with 4.0 g 2-hydroxyethyl methacrylate,

and allowed to react overnight at room temperature under a dry nitrogen flush. The product, methacryloxyethyl monofluorophosphate, was vacuum distilled to remove any excess difluorophosphoric acid. The residue was filtered
5 through glass wool and collected.

Next, a liner composition was prepared from the following ingredients:

	<u>Ingredient</u>	<u>Amount, g</u>
	A. Bis(2-methacryloxyethyl)isophthalate	2.35
10	Bis(2-methacryloxyethyl)phthalate	1.90
	Bis(2-methacryloxyethyl)terephthalate	0.75
	Methyl methacrylate	0.5
	Dodecyl mercaptan	0.025
	Methacrylic acid	0.015
15	2,6-di-tertiary butyl p-cresol	0.01
	N,N-dimethyl-3,5-dimethylaniline	0.035
	Dimethylpolysiloxane	trace
	Methacryloxyethyl monofluorophosphate	0.5
	Gamma-methacrylpropyltrimethoxysilane	0.025
20	B. Acetone	3.4
	Chloroform	1.7
	Benzoyl peroxide	0.06

The above liner composition was evaluated using the method of Example 1. The average shear strength of
25 the polymerized composition was 15.6 kg/cm² on unetched dentin, and 6 kg/cm² on unetched enamel.

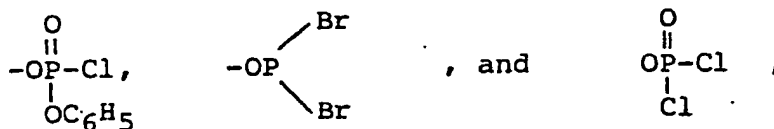
COMPARATIVE EXAMPLE 2

Using the method of Example 1, 5 percent by weight pure difluorophosphoric acid was added to the
30 polymerizable monomer mixture of Example 1, and allowed to stand for 5 days. The resulting adduct was then evaluated as in Example 1. The polymerized resin had an average shear strength of 20 kg/cm².

If allowed to stand in 37°C distilled water for 42 hours (instead of 24 hours) as in Example 1, the polymerized resin had an average shear strength of 29 kg/cm².

5 This Example shows that use of a $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{O}-\text{P}-\text{F} \\ | \\ \text{OH} \end{array}$

moiety in an adduct with the difunctional acrylate BIS-GMA gave lower average shear strength values than
10 corresponding BIS-GMA adducts containing moieties such as



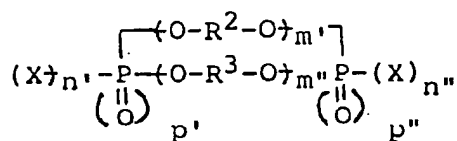
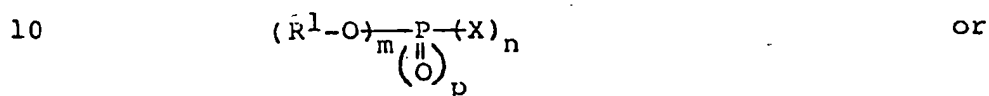
and derived by the addition to BIS-GMA of 5% by weight of
15 phosphorus acids such as C₆H₅-OP(O)Cl₂, PBr₃, or POCl₃.

Various modifications and alterations of this invention will become apparent to those skilled in the art without departing from the scope and spirit of this invention, and it should be understood that this invention is
20 not limited to the illustrative embodiments set forth herein.

CLAIMS:

1. Polymerizable compounds comprising an organic ester of one or more acids of phosphorus, the organic radical of said ester containing at least one
 5 polymerizable functional group, characterized in that said ester has chlorine or bromine bonded directly to phosphorus.

2. Compounds according to Claim 1, further characterized in that said compounds have the formulae:



15 wherein:

m is 1 to 3,

m' and m" are zero or 1 and are the same or different,

n is 1 to 4,

20 n' and n" are zero to 4 and are the same or different, with the proviso that n' and n" are not both zero,

p, p', and p" are zero or 1 and are the same or different,

25 m + n + 2p = 3 or 5,

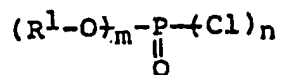
m' + m" + n' + 2p' = 3 or 5,

m' + m" + n" + 2p" = 3 or 5,

30 R¹ is a monovalent, olefinic organic radical which can be straight chain, branched, or cyclic, can contain skeletal hetero atoms, and can be unsubstituted or substituted with non-interfering moieties,

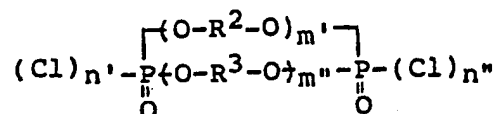
R^2 and R^3 are divalent, olefinic organic radicals which can be straight chain, branched, or cyclic, can contain skeletal hetero atoms, can be unsubstituted or substituted with non-interfering moieties, and are the same or different, and
 5 X is Cl, Br, or R^4 , where R^4 is an aliphatic or oxyaliphatic radical having 1 to 12 carbon atoms, and each X is the same as or different from other X , with the proviso that at least one X is Cl or Br.

10 3. Compounds according to Claim 2, further characterized in that said compounds have the formula:



wherein $m + n = 3$.

15 4. Compounds according to Claim 2, further characterized in that said compounds have the formula:



20 wherein $m' + m'' + n' = 3$ and $m' + m'' + n'' = 3$.

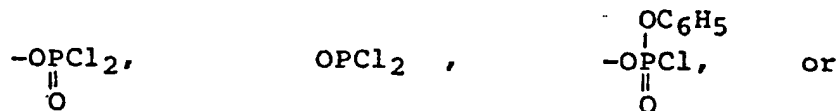
5. Compounds according to Claim 2, further characterized in that R^1 is an alkenyl, alkenoxy, cycloalkenyl, aralkenyl, or alkenaryl radical having 2 to 40 carbon atoms.

25 6. Compounds according to Claim 2, further characterized in that R^2 and R^3 are alkenylidene, oxyalkenylidene, cycloalkenylidene, arylenealkenylidene, or alkenylidenearylidene radicals, having 2 to 40 carbon atoms.

7. Compounds according to any preceeding claim, further characterized in that said organic radical is the residue remaining after removal of one or more hydroxyl hydrogen atoms from BIS-GMA.

5 8. Compounds according to Claim 7, further characterized in that phosphorus is doubly bonded to an oxygen atom, is bonded to at least one chlorine atom, and the ratio of said phosphorus to said BIS-GMA is between 0.025:1 and 1:1.

10 9. Compounds according to any preceeding claim, further characterized in that said compounds contain



15 -OPBr₂ moieties.

10. A method for repairing or veneering hard dental tissue, without the necessity for acid etching said tissue, comprising the steps of:

20 (a) applying to said tissue a polymerizable composition comprising a polymerizable compound, a free radical initiator or light activatable catalyst, a tertiary amine, and a sulfur compound in the +2 or +4 oxidation state, and

25 (b) causing said composition to harden on said tissue,

characterized in that said polymerizable compound is a compound according to Claim 1.

APPENDIX E

DIALOG patent family search and corresponding U.S. patent(s).

4/39/1

DIALOG(R) File 345:Inpadoc/Fam.& Legal Stat
(c) 2003 EPO. All rts. reserv.

3709212

Basic Patent (No,Kind,Date): AU 8064567 A1 820225 <No. of Patents: 010>

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applic No	Kind	Date	
AU 8064567	A1	820225	AU 8064567	A	801120	(BASIC)
AU 542619	B2	850228	AU 8064567	A	801120	
CA 1171872	A1	840731	CA 367042	A	801217	
DE 3048410	A1	820401	DE 3048410	A	801222	
DE 3048410	C2	890112	DE 3048410	A	801222	
GB 2082184	A1	820303	GB 815213	A	810219	
GB 2082184	B2	830914	GB 815213	A	810219	
JP 57038791	A2	820303	JP 80114995	A	800820	
JP 83028878	B4	830618	JP 80114995	A	800820	
US 4404150	A	830913	US 231914	A	810205	

Priority Data (No,Kind,Date):

JP 80114995 A 800820

PATENT FAMILY:

AUSTRALIA (AU)

Patent (No,Kind,Date): AU 8064567 A1 820225

CYCLIC PYROPHOSPHATE DERIVATIVES (English)

Patent Assignee: NOT GIVEN

Author (Inventor): TSUNEKAWA M; MIYOSHI N; KOMURA T

Priority (No,Kind,Date): JP 80114995 A 800820

Applic (No,Kind,Date): AU 8064567 A 801120

IPC: * C07F-009/15; A61K-006/02; A61C-005/00

Language of Document: English

Patent (No,Kind,Date): AU 542619 B2 850228

CYCLIC PYROPHOSPHATE DERIVATIVES (English)

Patent Assignee: SANKIN IND CO

Author (Inventor): TSUNEKAWA MASAYOSHI; MIYOSHI NOBUYOSHI; KOMURA TAMOTSU

Priority (No,Kind,Date): JP 80114995 A 800820

Applic (No,Kind,Date): AU 8064567 A 801120

IPC: * A61C-005/00; A61K-006/02; C07F-009/15; C08F-030/02

Language of Document: English

CANADA (CA)

Patent (No,Kind,Date): CA 1171872 A1 840731

CYCLIC PYROPHOSPHATE DERIVATIVES, THEIR PREPARATION PROCEDURE AND THE DENTAL FILLING MATERIAL COMPOSED OF THEM (English; French)

Patent Assignee: SANKIN IND CO

Author (Inventor): TSUNEKAWA MASAYOSHI; MIYOSHI NOBUYOSHI; KOMURA TAMOTSU

Priority (No,Kind,Date): JP 80114995 A 800820

Applic (No,Kind,Date): CA 367042 A 801217

National Class: * 260-457.3

IPC: * C07F-009/15

Language of Document: English

GERMANY (DE)

Patent (No,Kind,Date): DE 3048410 A1 820401

CYCLISCHE PYROPHOSPHAT-DERIVATE, VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG UND IHRE VERWENDUNG ALS ZAHNFUELLUNGSMATERIAL (German)

Patent Assignee: SANKIN IND CO (JP)

Author (Inventor): TSUNEKAWA MASAYOSHI (JP); MIYOSHI NOBUYOSHI (JP); KOMURA TAMOTSU (JP)

Priority (No,Kind,Date): JP 80114995 A 800820

Applic (No,Kind,Date): DE 3048410 A 801222

IPC: * C07F-009/15; A61K-006/02
 Language of Document: German
 Patent (No,Kind,Date): DE 3048410 C2 890112
 CYCLISCHE PYROPHOSPHAT-DERIVATE, VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG UND
 IHRE VERWENDUNG ALS ZAHNFUELLUNGSMATERIAL (German)
 Patent Assignee: SANKIN IND CO (JP)
 Author (Inventor): TSUNEKAWA MASAYOSHI (JP); MIYOSHI NOBUYOSHI (JP);
 KOMURA TAMOTSU (JP)
 Priority (No,Kind,Date): JP 80114995 A 800820
 Applic (No,Kind,Date): DE 3048410 A 801222
 Filing Details: DE C2 D2 Grant of a patent after examination process
 IPC: * C07F-009/15; A61K-006/02
 CA Abstract No: * 97(13)110189D
 Derwent WPI Acc No: * C 82-16247E
 JAPIO Reference No: * 060110C000020
 Language of Document: German

GERMANY (DE)

Legal Status (No,Type,Date,Code,Text):

DE 3048410	P	800820	DE AA	PRIORITY (PATENT APPLICATION) (PRIORITAET (PATENTANMELDUNG)) JP 80114995 A 800820
DE 3048410	P	801222	DE AE	DOMESTIC APPLICATION (PATENT APPLICATION) (INLANDSANMELDUNG (PATENTANMELDUNG)) DE 3048410 A 801222
DE 3048410	P	820401	DE A1	LAYING OPEN FOR PUBLIC INSPECTION (OFFENLEGUNG)
DE 3048410	P	870604	DE 8110	REQUEST FOR EXAMINATION PARAGRAPH 44 (EINGANG VON PRUEFUNGSANTRAEGERN PAR. 44)
DE 3048410	P	890112	DE D2	GRANT AFTER EXAMINATION (PATENTERTEILUNG NACH DURCHFUEHRUNG DES PRUEFUNGSVERFAHRENS)
DE 3048410	P	890615	DE 8328	CHANGE IN THE PERSON/NAME/ADDRESS OF THE AGENT (AENDERUNG IN PERSON, NAMEN ODER WOHNORT DES VERTRETERS) VOSSIUS, V., DIPL.-CHEM. DR.RER.NAT. TAUCHNER, P., DIPL.-CHEM. DR.RER.NAT. HEUNEMANN, D., DIPL.-PHYS. DR.RER.NAT. RAUH, P., DIPL.-CHEM. DR.RER.NAT., PAT.-ANWAELTE, 8000 MUENCHEN
DE 3048410	P	890706	DE 8364	NO OPPOSITION DURING TERM OF OPPOSITION (EINSPRUCHSFRIST ABGELAUFEN OHNE DASS EINSPRUCH ERHOEBEN WURDE)
DE 3048410	P	930506	DE 8328	CHANGE IN THE PERSON/NAME/ADDRESS OF THE AGENT (AENDERUNG IN PERSON, NAMEN ODER WOHNORT DES VERTRETERS) TAUCHNER, P., DIPL.-CHEM. DR.RER.NAT. HEUNEMANN, D., DIPL.-PHYS. DR.RER.NAT. RAUH, P., DIPL.-CHEM. DR.RER.NAT., PAT.-ANWAELTE, 8000 MUENCHEN
DE 3048410	P	941208	DE 8339	CEASED/NON-PAYMENT OF THE ANNUAL FEE (WEGEN NICHTZ. D. JAHRESGEB. ERLOSCHEN)

GREAT BRITAIN (GB)

Patent (No,Kind,Date): GB 2082184 A1 820303
 CYCLIC PYROPHOSPHATE COMPOUNDS (English)
 Patent Assignee: SANKIN IND CO
 Priority (No,Kind,Date): JP 80114995 A 800820
 Applic (No,Kind,Date): GB 815213 A 810219
 National Class: * C2P; C3P; C3Y

IPC: * C07F-009/12; C07F-009/15; C08F-230/02
CA Abstract No: ; 97(13)110189D
Derwent WPI Acc No: ; C 82-16247E
Language of Document: English
Patent (No,Kind,Date): GB 2082184 B2 830914
CYCLIC PYROPHOSPHATE COMPOUNDS (English)
Patent Assignee: SANKIN IND CO
Priority (No,Kind,Date): JP 80114995 A 800820
Applic (No,Kind,Date): GB 815213 A 810219
National Class: * C2P; C3P; C3Y
IPC: * C07F-009/12; C07F-009/15; C08F-230/02
Language of Document: English

GREAT BRITAIN (GB)

Legal Status (No,Type,Date,Code,Text):

GB 2082184	P	800820	GB AA	PRIORITY (PATENT)
			JP 80114995	A 800820
GB 2082184	P	810219	GB AE	APPLICATION DATA (APPL. DATA)
			GB 815213	A 810219
GB 2082184	P	820303	GB A1	APPLICATION PUBLISHED
GB 2082184	P	830914	GB PG	PATENT GRANTED
GB 2082184	P	941019	GB PCNP	PATENT CEASED THROUGH NON-PAYMENT OF RENEWAL FEE 940219

JAPAN (JP)

Patent (No,Kind,Date): JP 57038791 A2 820303
CYCLIC PYROPHOSPHORIC ESTER DERIVATIVE (English)
Patent Assignee: SANKIN KOGYO KK
Author (Inventor): TSUNEKAWA KATSUYOSHI; MIYOSHI NOBUNORI; KOOMURA
TAMOTSU
Priority (No,Kind,Date): JP 80114995 A 800820
Applic (No,Kind,Date): JP 80114995 A 800820
IPC: * C07F-009/15; A61K-006/08; C08F-230/02
JAPIO Reference No: * 060110C000020
Language of Document: Japanese
Patent (No,Kind,Date): JP 83028878 B4 830618
Patent Assignee: SANKIN IND CO
Author (Inventor): TSUNEKAWA KATSUYOSHI; MYOSHI NOBUYOSHI; KOMURA
TAMOTSU
Priority (No,Kind,Date): JP 80114995 A 800820
Applic (No,Kind,Date): JP 80114995 A 800820
IPC: * C07F-009/15 /; A61K-006/08 /; C08F-030/02 /; C09J-003/14 /
Language of Document: Japanese

UNITED STATES OF AMERICA (US)

Patent (No,Kind,Date): US 4404150 A 830913
CYCLIC PYROPHOSPHATE DERIVATIVES AND THEIR PREPARATION (English)
Patent Assignee: SANKIN IND CO (JP)
Author (Inventor): TSUNEKAWA MASAYOSHI (JP); MIYOSHI NOBUYOSHI (JP);
KOMURA TAMOTSU (JP)
Priority (No,Kind,Date): JP 80114995 A 800820
Applic (No,Kind,Date): US 231914 A 810205
National Class: * US 260927000R; US 260930000; US 260988000; US
433226000
IPC: * C07F-009/15
Language of Document: English

UNITED STATES OF AMERICA (US)

Legal Status (No,Type,Date,Code,Text):

US 4404150	P	800820	US AA	PRIORITY (PATENT)
			JP 80114995	A 800820

US 4404150 P 810205 US AE APPL. DATA (PATENT)
US 231914 A 810205
US 4404150 P 830601 US AS02 ASSIGNMENT OF ASSIGNOR'S
INTEREST
SANKIN INDUSTRY CO., LTD. OSAKA, JAPAN ;
TSUNEKAWA, MASAYOSHI : 19810116; MIYOSHI,
NOBUYOSHI : 19810116; KOMURA, TAMOTSU :
19810116
US 4404150 P 830913 US A PATENT
US 4404150 P 951121 US FP EXPIRED DUE TO FAILURE TO PAY
MAINTENANCE FEE
950913

⑩ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Patentschrift
⑪ DE 3048410 C2

⑥ Int. CL 4:
C07F 9/15
A 81 K 8/02

⑲ Aktenzeichen: P 30 48 410.7-42
⑳ Anmeldetag: 22. 12. 80
㉑ Offenlegungstag: 1. 4. 82
㉒ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 12. 1. 89

DE 3048410 C2

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑮ Unionspriorität: ⑮ ⑯ ⑰
20.08.80 JP P114895-80

⑱ Patentinhaber:
Sankin Industry Co. Ltd., Osaka, JP

⑲ Vertreter:
Vossius, V., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Vossius, D.,
Dipl.-Chem.; Tauchner, P., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.;
Heunemann, D., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat.; Rauh, P.,
Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anwälte, 8000 München

⑳ Erfinder:
Tsunekawa, Masayoshi, Toyonaka, Osaka, JP;
Miyoshi, Nobuyoshi, Ibaraki, Osaka, JP; Komura,
Tamotsu, Nara, JP

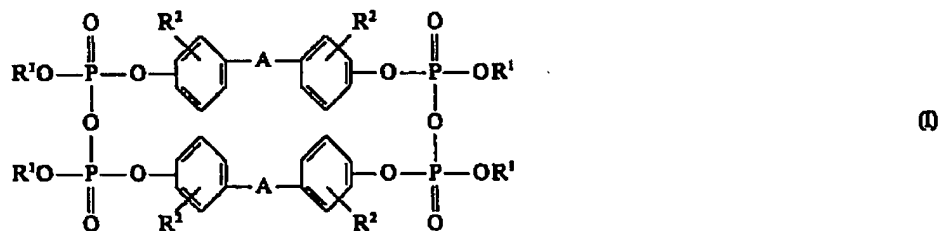
㉓ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:
NICHTS ERMITTELT

① Cyclische Pyrophosphat-Derivate, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als
Zahnfüllungsmaterial

DE 3048410 C2

Patentansprüche

1. Cyclische Pyrophosphat-Derivate der allgemeinen Formel I



in der

A entweder eine direkte Bindung zwischen den Benzolkernen unter Entstehung von Diphenylgruppen oder einen niederen Alkylenrest, der gegebenenfalls mit einer Phenyl-, α -Naphthyl-, β -Naphthyl- oder Anthranylgruppe substituiert ist, oder einer Cycloalkylenrest oder eine Sulfonyl- oder Oxygruppe bedeutet, R¹ eine Allylgruppe, einen Acryloyloxy-Niederalkyl- oder Methacryloyloxy-Niederalkylrest darstellt, wobei der Niederalkylrest gegebenenfalls durch Halogenatome substituiert ist und R² ein Wasserstoff- oder Halogenatom, einen niederen Alkyl- oder niederen Alkoxyrest bedeutet.

2. Verfahren zur Herstellung der cyclischen Pyrophosphat-Derivate der allgemeinen Formel I, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Phenolderivat der allgemeinen Formel II



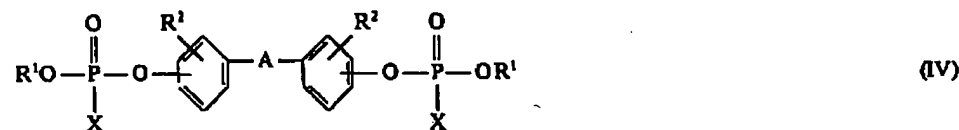
in der A und R² die vorstehend angegebene Bedeutung haben, mit einem Phosphorylhalogenid zu einem Phosphoryldihalogenid-Derivat der allgemeinen Formel III umsetzt,



in der A und R² die vorstehend angegebene Bedeutung haben und X ein Halogenatom darstellt, die erhaltene Verbindung der allgemeinen Formel III mit einem Alkohol der allgemeinen Formel



in der R¹ die vorstehend angegebene Bedeutung aufweist, zu einem Phosphorylhalogenid-Derivat der allgemeinen Formel IV umsetzt,

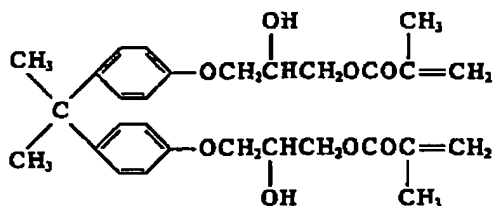


in der A, R¹, R² und X die vorstehend angegebene Bedeutung haben, und schließlich die erhaltene Verbindung der allgemeinen Formel IV in Gegenwart eines Amins zur Verbindung der allgemeinen Formel I hydrolysiert.

3. Verwendung der cyclischen Pyrophosphat-Derivate gemäß Anspruch 1 zur Herstellung von Zahnfüllungen.

Beschreibung

Verschiedene Arten von Dentalzementen werden meist als Material für Füllungen verwendet. In jüngerer Zeit wurde auch bestimmten monomeren Methacrylaten als Füllstoff auf Kunstharzbasis Aufmerksamkeit gewidmet. Eines dieser bekannten Monomeren ist eine Verbindung der nachstehenden Formel (Glycidylmethacrylat-Derivat von Bisphenol A; Bis-GMA); vgl. US-PSen 30 66 112 und 31 79 623.



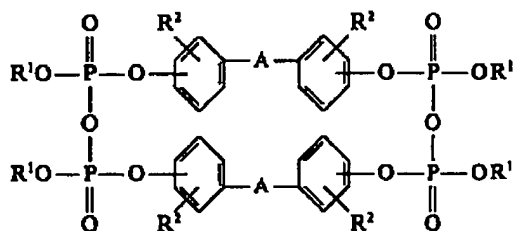
Diese monomere Verbindung wird mit einem geeigneten reaktiven Verdünnungsmittel, wie Methylmethacrylat, Äthylenglykoldimethacrylat, Triäthylenglykoldimethacrylat oder Tetraäthylenglykoldimethacrylat versetzt, um ein Gemisch mit geringerer Viskosität für die praktische Verwendung zu erhalten. Zur Füllung von Kavitäten in Zähnen wird das Gemisch noch mit tertiären Aminen und Peroxiden versetzt. Nach dem Aushärten stellt es ein hervorragendes Füllmaterial mit guten mechanischen Eigenschaften dar.

Die Handhabbarkeit dieses Füllmaterials ist jedoch nicht besonders gut, da Bis-GMA ohne Zusatz einer großen Menge an Verdünnungsmittel äußerst viskos ist und außerdem die Neigung besitzt, unerwünschte Mengen an Wasser zu absorbieren. Dies führt zu der Schwierigkeit, daß das weniger ausgehärtete Harz geringere mechanische Festigkeit aufweist. Ein weiteres grundlegendes Problem besteht darin, daß die Härtungsdauer zwischen der Gelierung und dem vollständigen Aushärten eine verhältnismäßig lange Zeit erfordert und der Patient den Mund bis zur vollständigen Härtung des Harzes offen halten muß.

Da die genannten Verdünnungsmittel monomere Verbindungen mit niedrigem Molekulargewicht darstellen, die in das Pulpagewebe eindringen und den Patienten reizen, wäre eine weitestmögliche Verminderung der Verdünnungsmittelmenge wünschenswert.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, neue monomere Stoffe bereitzustellen, mit denen die genannten Schwierigkeiten der bekannten monomeren Zahnfüllstoffe vermieden werden können und die in kurzer Zeit ohne Zusatz von Verdünnungsmittel mit niedrigem Molekulargewicht vollständig polymerisiert werden können. Diese Aufgabe wird durch die Erfindung gelöst. Die Erfindung betrifft den in den Patentansprüchen gekennzeichneten Gegenstand.

Die neuen polymerisierbaren monomeren cyclischen Pyrophosphat-Derivate der Erfindung besitzen die allgemeine Formel I



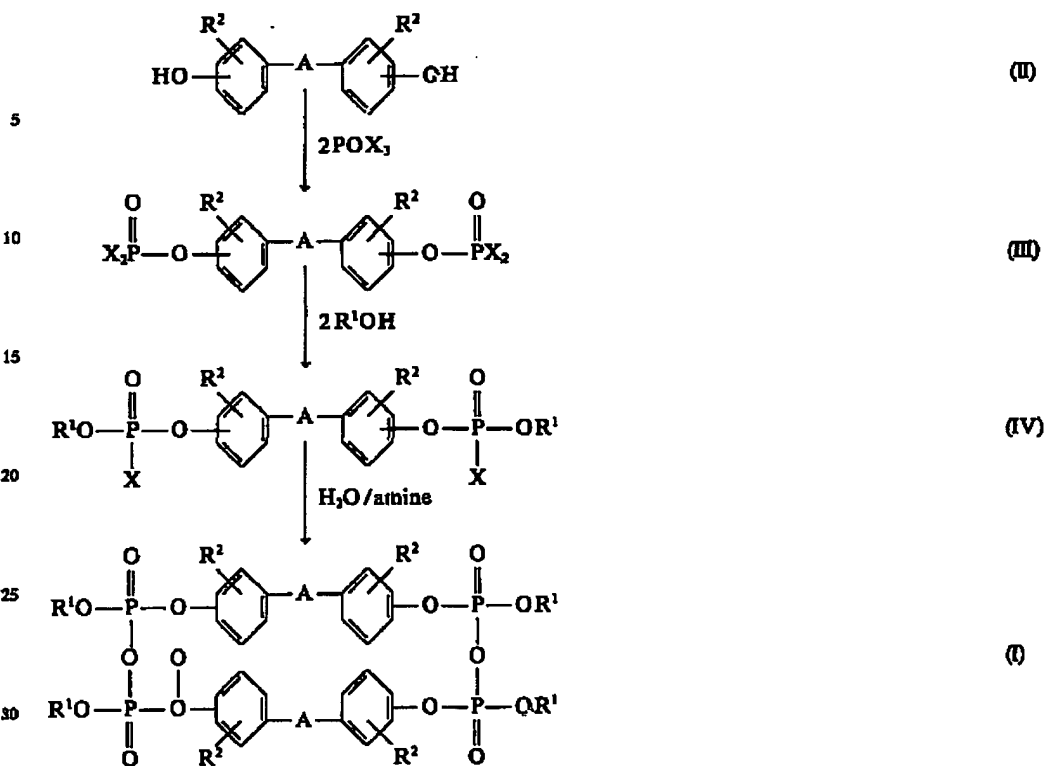
in der

A entweder eine direkte Bindung zwischen den Benzolkernen unter Entstehung von Diphenylgruppen oder einen niederen Alkyl-, arylsubstituierten niederen Alkyl- oder Cycloalkylidenrest oder eine Sulfonyl- oder Oxygruppe bedeutet,

R¹ eine Allylgruppe, einen Acryloyloxy-Niederalkyl- oder Methacryloyloxy-Niederalkylrest darstellt, wobei der Niederalkylrest gegebenenfalls durch Halogenatome substituiert ist und

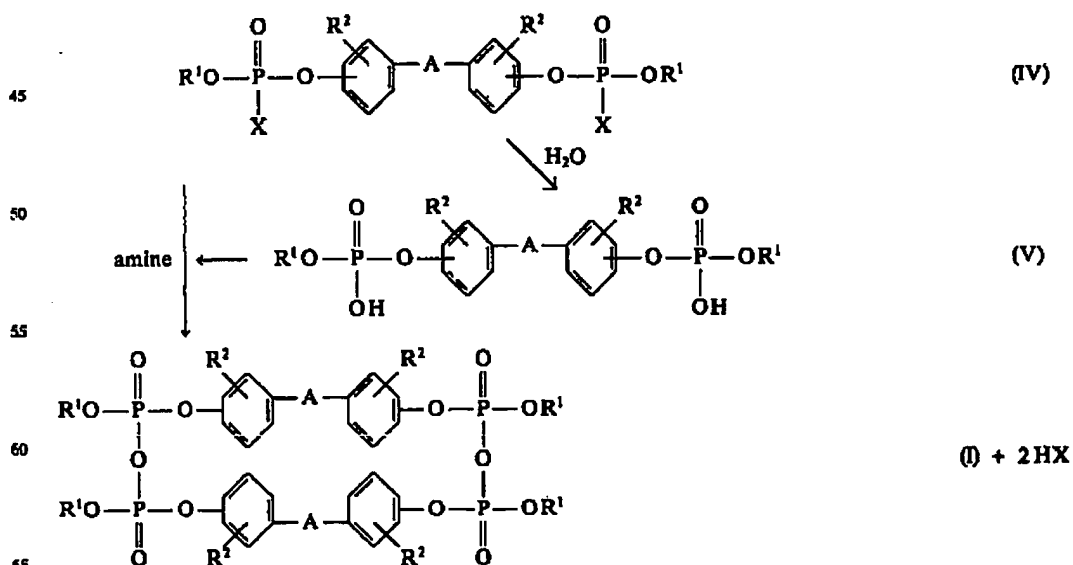
R² ein Wasserstoff- oder Halogenatom, einen niederen Alkyl- oder niederen Alkoxyrest bedeutet.

Die Verbindungen der allgemeinen Formel I werden nach folgendem Reaktionsschema hergestellt: die Reste A, R¹ und R² in den nachstehenden Formeln haben die vorstehend angegebene Bedeutung und X bedeutet ein Halogenatom.



35 Der Reaktionsmechanismus der Umsetzung der Verbindung der allgemeinen Formel IV zur Verbindung der allgemeinen Formel I verläuft vermutlich über eine teilweise Hydrolyse zu einem Zwischenprodukt der allgemeinen Formel V, das danach in Gegenwart des Amins (Halogenwasserstoff abspaltendes Mittel) mit restlicher Verbindung der allgemeinen Formel IV zur Verbindung der allgemeinen Formel I umgesetzt wird.

40 Diese Reaktionsfolge kann durch nachstehendes Formelbild wiedergegeben werden:



Der Rest A in den Formeln hat die vorstehend angegebene Bedeutung.

Spezielle Beispiele für niedere Alkylengruppen enthalten 1 bis 6 Kohlenstoffatome, wie die Methyl-,

Äthylen-, Trimethylen-, Propylen-, Dimethylmethylen-, Tetramethylen-, Äthyläthylen-, 2-Methyltrimethylen-, Pentamethylen-, 2-Äthyltrimethylen-, 2,2-Dimethyltrimethylen-, 1,3-Dimethyltrimethylen-, 1-Äthyltrimethylen- oder Hexamethylengruppe.

Die Zahl der Phenyl-, α -Naphthyl-, β -Naphthyl- oder Anthranylgruppen, mit denen die genannten niederen Alkylreste substituiert sein können, ist nicht eng begrenzt.

Der Arylrest kann seinerseits einen geeigneten Substituenten tragen, beispielsweise einen niederen Alkyl- oder niederen Alkoxyrest oder ein Halogenatom. Hierfür geeignete niedere Alkylreste enthalten 1 bis 6 Kohlenstoffatome. Spezielle Beispiele sind die Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Isopropyl-, Butyl-, tert-Butyl-, Pentyl- oder Hexylgruppe. Die niederen Alkoxyreste enthalten ebenfalls 1 bis 6 Kohlenstoffatome. Spezielle Beispiele sind die Methoxy-, Äthoxy-, Propoxy-, Isopropoxy-, Butoxy-, tert-Butoxy-, Pentyloxy- oder Hexyloxygruppe. Als Halogenatome kommen Fluor-, Chlor-, Brom- oder Jodatome in Frage.

Spezielle Beispiele für Cycloalkylidenreste sind die Cyclopentyliden- und die Cyclohexylidengruppe.

Als Reste R^1 kommen Allylgruppen, Acryloyloxy-Niederalkyl- oder Methacryloyloxy-Niederalkylreste in Frage. Die Vinylgruppe in diesen Resten ist Ursache für die Polymerisierbarkeit der Verbindungen der allgemeinen Formel I. Die niederen Alkylreste in den Resten R^1 haben die gleiche Bedeutung wie diejenigen in den Resten A. Diese niederen Alkylreste können durch Halogenatome, beispielsweise Fluor-, Chlor-, Brom- oder Jodatome, substituiert sein.

Die Reste R^2 können an beliebiger Stelle der Benzolkern gebunden sein. Sie bedeuten niedere Alkyl- oder niedere Alkoxyreste oder Halogenatome. Auch hier kommen wieder die vorstehend genannten Beispiele in Frage.

Bevorzugt sind die Verbindungen der allgemeinen Formel I, in der A eine direkte Bindung zwischen den Benzolkernen unter Entstehung von Biphenylgruppen, eine Dimethylmethylenengruppe, eine Phenylmethylenengruppe, eine Sulfonylgruppe, eine Oxygruppe oder eine Cyclohexylidengruppe darstellt.

Bevorzugt sind ferner die Verbindungen der allgemeinen Formel I, in der die Reste R^2 jeweils Wasserstoffatome bedeuten oder zwei der Reste R^2 Halogenatome bedeuten, oder sämtliche Reste R^2 Halogenatome bedeuten.

Bevorzugt sind schließlich auch die Verbindungen der allgemeinen Formel I, in der R^1 eine Allylgruppe, eine 2-Methacryloyloxyäthylgruppe, eine 1-Methyl-2-methacryloyloxyäthylgruppe, eine 2-Halogen-3-methacryloyloxyäthylgruppe oder eine Acryloyloxyäthylgruppe bedeutet.

Nachstehend wird das Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formel erläutert.

Die Verbindung der allgemeinen Formel II wird in Abwesenheit von Wasser mit Phosphorylchlorid umgesetzt, das sowohl als Umsetzungsteilnehmer als auch als Lösungsmittel wirkt. Ein anderes geeignetes Lösungsmittel kann jedoch dem Reaktionsgemisch zugesetzt werden. Die Umsetzungstemperatur ist nicht kritisch; für eine vollständige Umsetzung ist jedoch Erwärmung oder Rückfluß günstig.

Sodann wird die Verbindung der allgemeinen Formel III mit einem Alkohol der allgemeinen Formel R^1OH ebenfalls in Abwesenheit von Wasser umgesetzt. Üblicherweise werden hierzu Lösungsmittel, wie Methylenchlorid oder Chloroform, verwendet, die die Umsetzung nicht nachteilig beeinflussen. Auch hier ist die Umsetzungstemperatur nicht kritisch. Günstig ist eine Umsetzung unter milden Bedingungen bei Raumtemperatur oder leichter Kühlung.

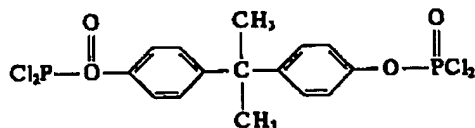
Die Umsetzung der Verbindung der allgemeinen Formel IV zur Verbindung der allgemeinen Formel I verläuft über die Zwischenstufe V. Die Hydrolyse wird unmittelbar von der Chlorwasserstoffabspaltung und Kondensation gefolgt. Zur Hydrolyse wird einfach Wasser dem Reaktionsgemisch zugesetzt, wobei die Temperatur wiederum nicht kritisch ist. Die Chlorwasserstoffabspaltung und Kondensation erfolgt in Gegenwart einer organischen oder anorganischen Base, die im Verlauf der Hydrolyse dem Reaktionsgemisch zugesetzt wird. Das hydrolysierte Zwischenprodukt setzt sich mit verbleibender nichthydrolysierte Verbindung der allgemeinen Formel IV zur Verbindung der allgemeinen Formel I um. Die Art der zuzusetzenden Base ist nicht besonders kritisch. Bevorzugt sind jedoch tertiäre Amine, beispielsweise Trialkylamine oder Pyridin als organische Basen, oder schwache Basen, wie Carbonate, als anorganische Basen.

Die nach dem beschriebenen Verfahren erhaltenen Verbindungen der allgemeinen Formel I sind polymerisierbare Monomere, deren Vinylgruppe die Polymerisation ermöglicht. Die Polymerisation erfolgt durch Einwirkung von Licht, Wärme oder ultravioletter Strahlung und kann auch durch Zusatz eines Initiators und eines Beschleunigers durchgeführt werden. Ein Peroxid, wie Benzoylperoxid, wird als Initiator verwendet, während Amine als Beschleuniger wirken. Die Verbindungen der allgemeinen Formel I können zwar als solche zur Herstellung von Zahnfüllungen verwendet werden. Zur Erzielung höherer Festigkeit empfiehlt es sich jedoch, die Verbindungen der allgemeinen Formel I mit anorganischen oder organischen Füllstoffen zu vermischen. Die Härtungsdauer der erfindungsgemäßen Verbindungen ist so kurz, daß der Patient den Mund nicht offen halten muß. Ferner sind die Monomere der Erfindung nicht so viskos, so daß weniger Verdünnungsmittel erforderlich ist und die Pulpareizung geringer wird. Nach dem Aushärten werden aus den Monomeren der Erfindung Harze mit ausgezeichneten physikalischen Eigenschaften, wie Druckfestigkeit, Härte und Abnutzungsbeständigkeit, erhalten. Die Verbindungen der Erfindung eignen sich deshalb auf verschiedenen Gebieten der Technik, nicht nur als Zahnfüllmaterial, sondern auch für Verwendungen in Industrie und Technik.

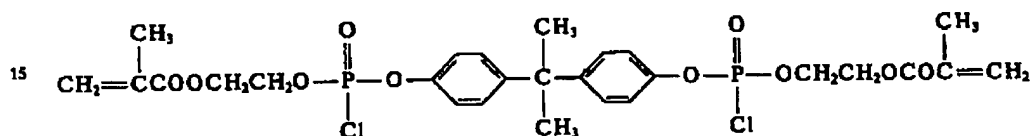
Die Beispiele erläutern die Erfindung.

Beispiel 1

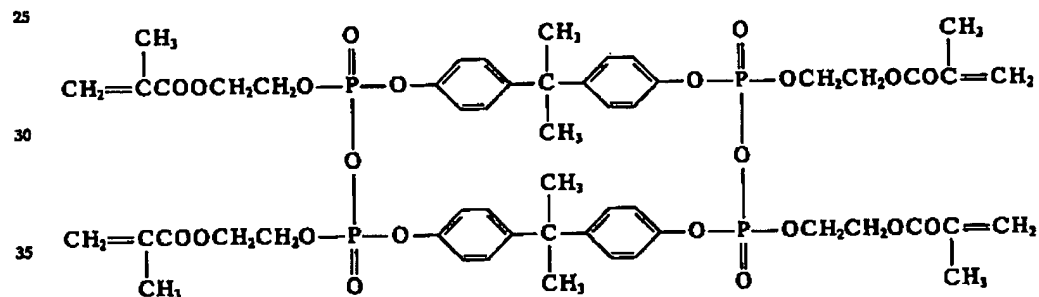
Ein Gemisch aus 228 g Bisphenol A, 320 g Phosphorylchlorid und 50 g Calciumchlorid wird 5 Stunden auf 150°C erhitzt. Nach Beendigung der Umsetzung wird überschüssiges Phosphorylchlorid unter vermindertem Druck abdestilliert. Es wird das Phosphoryldichlorid der nachstehenden Formel erhalten.



5
10 Eine Lösung des erhaltenen Phosphoryldichlorids in 500 ml Methylenchlorid wird tropfenweise bei 0°C in eine Lösung von 260 g 2-Hydroxyäthylmethacrylat und 240 g Pyridin in 300 ml Methylenchlorid eingetragen. Das erhaltene Gemisch wird 2 Stunden gerührt, wobei die Verbindung der nachstehenden Formel erhalten wird.



20 Sodann wird das Gemisch mit kaltem Wasser versetzt und weitere 2 Stunden gerührt. Nach vollständiger Hydrolyse wird die organische Schicht mit 5prozentiger Salzsäure, 5prozentiger Natronlauge und Wasser gewaschen und getrocknet. Nach dem Eindampfen des Lösungsmittels werden 530 g Pyrophosphat der nachstehenden Formel als farbloses Öl erhalten.



IR-Spektrum: ν_{max} cm⁻¹

2950, 1720, 1630, 1600, 1365, 1295, 980

NMR-Spektrum (CDCl₃): δ

7,14 (AB₄, 4H x 4, arom. Protonen)

6,10 (bs, 1H x 4, Vinyl-Proton)

5,55 (m, 1H x 4, Vinyl-Proton)

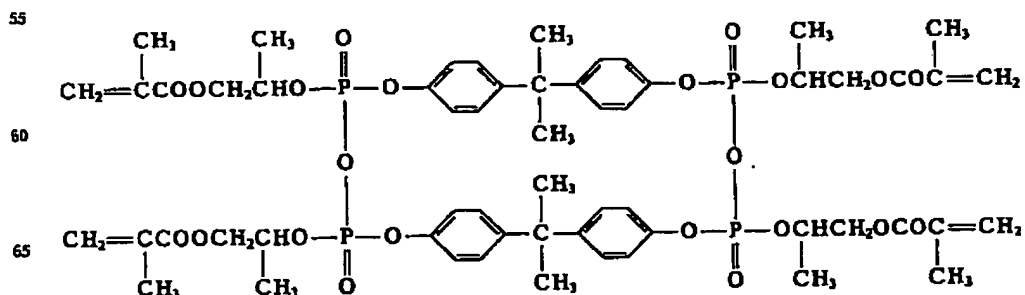
4,25 (m, 4H x 4, -CH₂CH₂-)

1,90 (d, 3H x 4, Vinyl-CH₃)

1,60 (m, 3H x 4, -CH₃)

Beispiel 2

50 470 g des gemäß Beispiel 1 erhaltenen Phosphorylchlorids werden mit 288 g 2-Hydroxypropylmethacrylat und 240 g Pyridin umgesetzt. Nach der Aufarbeitung gemäß Beispiel 1 werden 442 g Pyrophosphat der nachstehenden Formel erhalten.



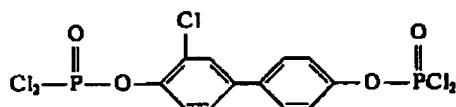
IR-Spektrum: ν_{max} , cm^{-1}

2950, 1720, 1630, 1600, 1370, 1290, 990

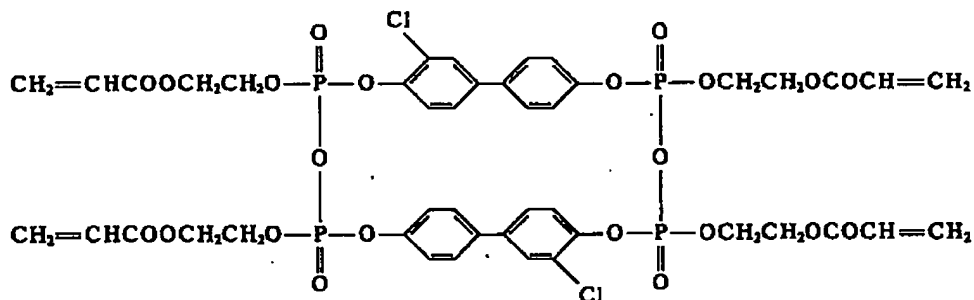
NMR-Spektrum (CDCl_3): δ 7,14 (AB, 4H \times 4, arom. Protonen)6,10 (bs, 1H \times 4, Vinyl-Proton)5,55 (m, 1H \times 4, Vinyl-Proton)4,85 (m, 1H \times 4, $-\text{CH}_2\text{CHCH}_3$)4,15 (m, 2H \times 4, $-\text{CH}_2\text{CHCH}_2$)1,90 (d, 3H \times 4, Vinyl- CH_3)1,60 (m, 3H \times 4, $-\text{CH}_3$)1,30 (m, 3H \times 4, $-\text{CH}_2\text{CHCH}_3$)

Beispiel 3

324 g 3-Chlor-4,4'-dihydroxybiphenyl, 320 g Phosphorylchlorid und 50 g Calciumchlorid werden gemäß Beispiel 1 zu 550 g Phosphoryldichlorid der nachstehenden Formel umgesetzt.



Das erhaltene Phosphoryldichlorid wird mit 220 g 2-Hydroxyäthylacrylat und 240 g Pyridin umgesetzt und gemäß Beispiel 1 aufgearbeitet. Es werden 415 g Pyrophosphat der nachstehenden Formel erhalten.

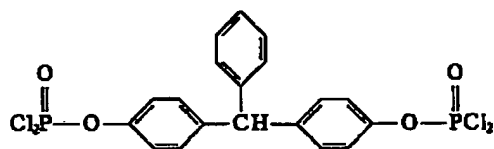
IR-Spektrum: ν_{max} , cm^{-1}

2950, 1720, 1630, 1600, 1365, 1295, 980, 845

NMR-Spektrum (CDCl_3): δ 7,30 (m, 3H \times 2, arom. Protonen)7,20 (AB, 4H \times 2, arom. Protonen)6,35 (m, 3H \times 4, Vinyl-Protonen)4,25 (m, 4H \times 4, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$)

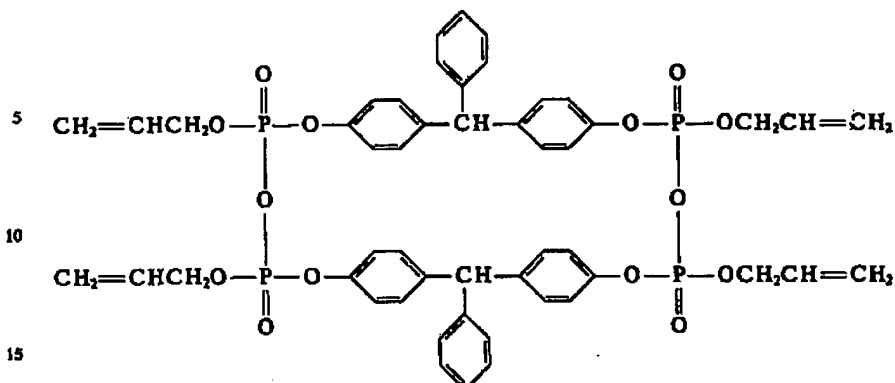
Beispiel 4

276 g Bis-(4-hydroxyphenyl)-phenylmethan, 320 g Phosphorylchlorid und 50 g Calciumchlorid werden gemäß Beispiel 1 zu 503 g Phosphoryldichlorid der nachstehenden Formel umgesetzt.



Das erhaltene Phosphoryldichlorid wird mit 110 g Allylalkohol und 240 g Pyridin gemäß Beispiel 1 zu 388 g Pyrophosphat der nachstehenden Formel umgesetzt.

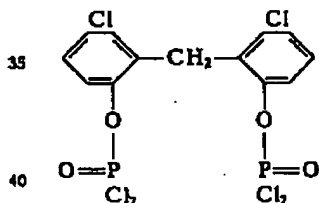
PS 30 48 410



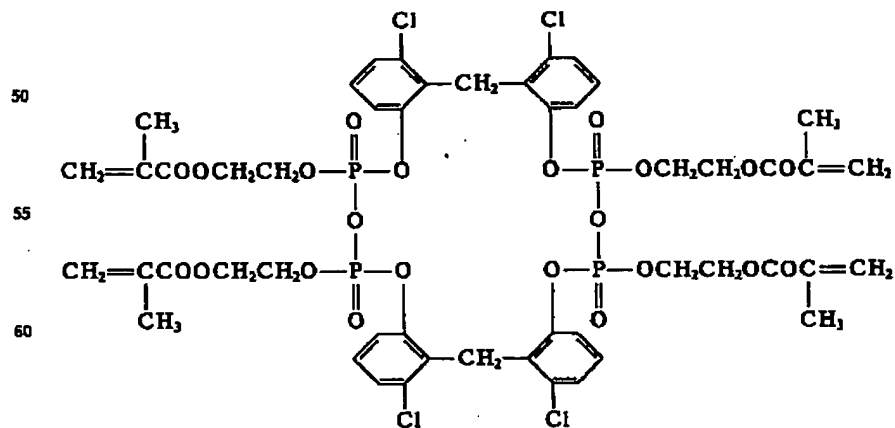
IR-Spektrum: ν_{max} , cm^{-1}
 20 3050, 2900, 1630, 1600, 1365, 1295, 980
 NMR-Spektrum (CDCl_3): δ
 7,20 (m, 13H \times 2, arom. Protonen)
 5,62 (m, 2H \times 4, Vinyl-Protonen)
 5,60 (s, 1H \times 2, -CH)
 25 4,10 (bs, 1H \times 4, Vinyl-Protonen)
 3,50 (t, 2H \times 4, -CH₂-)

Beispiel 5

30 476 g Bis-(2-hydroxy-5-chlorphenyl)-methan, 320 g Phosphorylchlorid und 50 g Calciumchlorid werden gemäß Beispiel 1 zu 680 g Phosphoryldichlorid der nachstehenden Formel umgesetzt.



Das erhaltene Phosphoryldichlorid wird mit 240 g 2-Hydroxyäthylmethacrylat und 240 g Pyridin gemäß Beispiel 1 zu 710 g Pyrophosphat der folgenden Formel umgesetzt.



65 IR-Spektrum: ν_{max} , cm^{-1}
 2950, 1720, 1630, 1600, 1365, 1295, 980, 845
 NMR-Spektrum (CDCl_3): δ

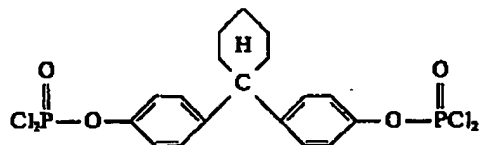
7,3 (m, 3H x 4, arom. Protonen)
 6,10 (bs, 1H x 4, Vinyl-Proton)
 5,55 (m, 1H x 4, Vinyl-Proton)
 4,25 (m, 4H x 4, -CH₂CH₂-)
 3,80 (s, 2H x 2, -CH₂-)
 1,90 (d, 3H x 4, Vinyl-CH₃)

5

Beispiel 6

268 g Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan, 320 g Phosphorylchlorid und 50 g Calciumchlorid werden gemäß Beispiel 1 zu 480 g Phosphoryldichlorid der nachstehenden Formel umgesetzt.

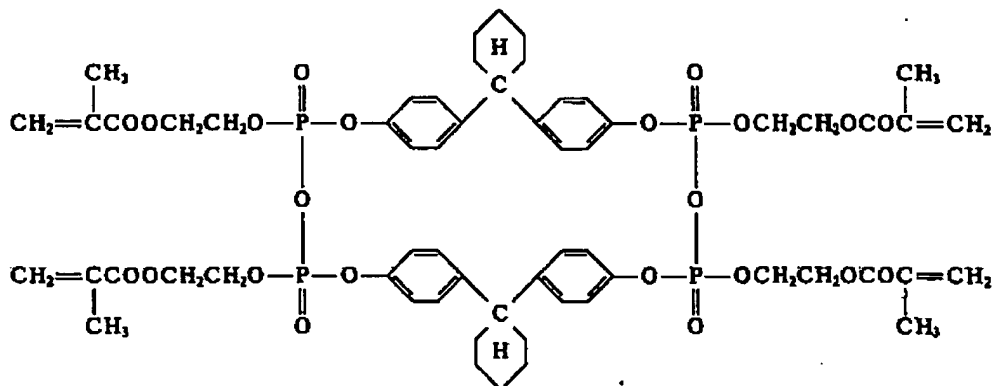
10



15

Das erhaltene Phosphoryldichlorid wird mit 240 g 2-Hydroxyäthylmethacrylat und 240 g Pyridin gemäß Beispiel 1 zu 445 g Pyrophosphat der nachstehenden Formel umgesetzt.

20



25

30

35

40

IR-Spektrum: ν_{max} cm⁻¹
 2900, 1720, 1630, 1600, 1365, 1295, 985
 NMR-Spektrum (CDCl₃): δ
 7,15 (AB_q, 4H x 4, arom. Protonen)
 6,10 (bs, 1H x 4, Vinyl-Proton)
 5,55 (m, 1H x 4, Vinyl-Proton)
 4,25 (m, 4H x 4, -CH₂CH₂-)
 1,90 (d, 3H x 4, Vinyl-CH₃)
 1,40 (m, 10H x 2, -(CH₂)₅-)

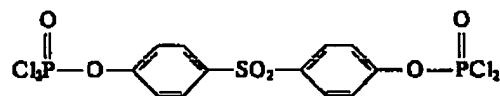
45

50

Beispiel 7

250 g Bis-(4-hydroxyphenyl)-sulfon, 320 g Phosphorylchlorid und 50 g Calciumchlorid werden gemäß Beispiel 1 zu 464 g Phosphoryldichlorid der nachstehenden Formel umgesetzt.

55

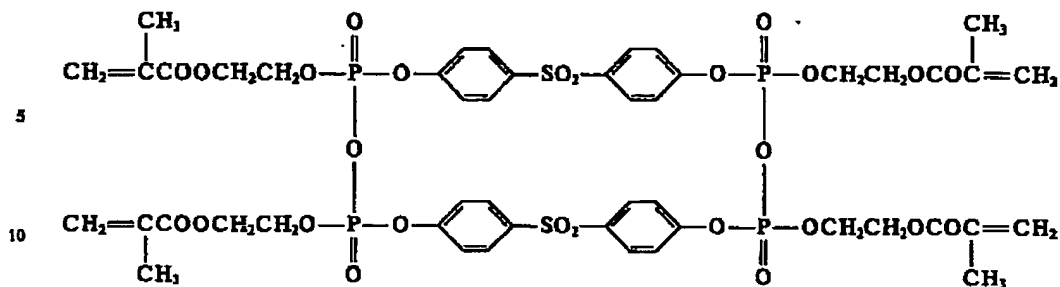


60

Das erhaltene Phosphoryldichlorid wird mit 240 g 2-Hydroxyäthylmethacrylat und 240 g Pyridin gemäß Beispiel 1 zu 512 g Pyrophosphat der nachstehenden Formel umgesetzt.

65

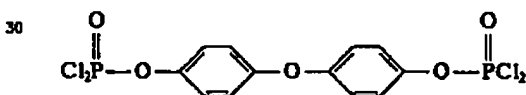
PS 30 48 410



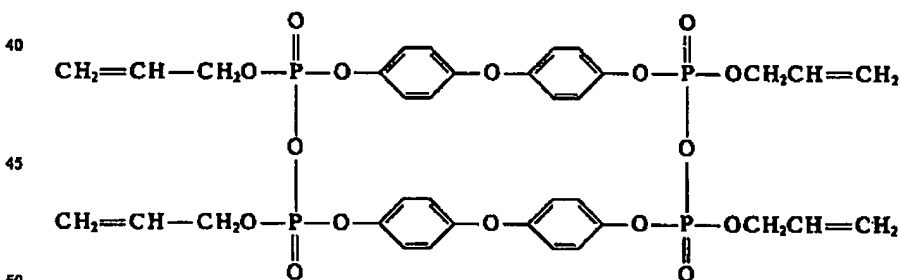
15 IR-Spektrum: ν_{max} , cm^{-1}
 2950, 1720, 1630, 1600, 1365, 1330, 1130, 980
 NMR-Spektrum (CDCl_3): δ
 7,30 (AB_8 , $4\text{H} \times 4$, arom. Protonen)
 6,10 (bs, $1\text{H} \times 4$, Vinyl-Proton)
 20 5,55 (m, $1\text{H} \times 4$, Vinyl-Proton)
 4,25 (m, $4\text{H} \times 4$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$)
 1,90 (d, $3\text{H} \times 4$, $-\text{CH}_3$)

Beispiel 8

25 202 g Bis-(4-hydroxyphenyl)-äther, 320 g Phosphorylchlorid und 50 g Calciumchlorid werden gemäß Beispiel 1 zu 416 g Phosphoryldichlorid der nachstehenden Formel umgesetzt.



35 Das erhaltene Phosphoryldichlorid wird mit 110 g Allylalkohol und 240 g Pyridin gemäß Beispiel 1 zu 308 g Pyrophosphat der nachstehenden Formel umgesetzt.



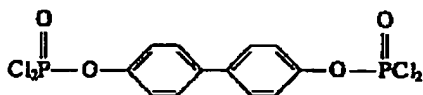
IR-Spektrum: ν_{max} , cm^{-1}
 2900, 1630, 1600, 1365, 1295, 1100, 980
 NMR-Spektrum (CDCl_3): δ
 55 7,10 (AB_8 , $4\text{H} \times 4$, arom. Protonen)
 5,60 (m, $2\text{H} \times 4$, Vinyl-Protonen)
 4,10 (bs, $1\text{H} \times 4$, Vinyl-Proton)
 3,50 (t, $2\text{H} \times 4$, $-\text{CH}_2-$)

Beispiel 9

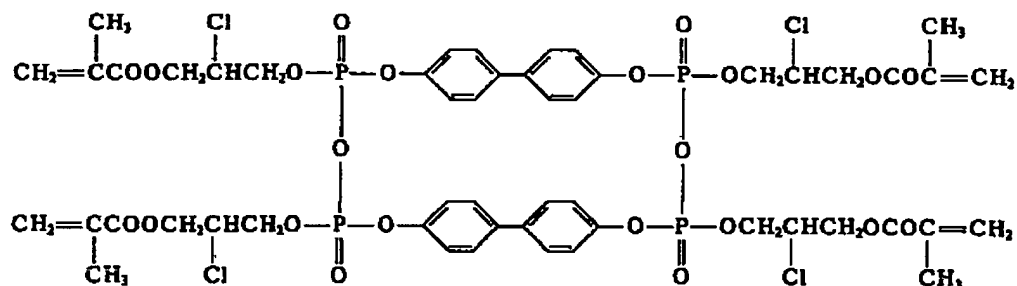
60 29 g 4,4'-Dihydroxybiphenyl, 32 g Phosphorylchlorid und 5 g Calciumchlorid werden gemäß Beispiel 1 zu 50 g Phosphoryldichlorid der nachstehenden Formel umgesetzt.

65

PS 30 48 410



Das erhaltene Phosphoryldichlorid wird mit 33 g 2-Chlor-3-hydroxypropylmethacrylat und 24 g Pyridin gemäß Beispiel 1 zu 25,5 g Pyrophosphat der nachstehenden Formel umgesetzt.



IR-Spektrum: ν_{max} cm⁻¹

2950, 1720, 1630, 1600, 1370, 1160, 1000, 760

NMR-Spektrum (CDCl₃): δ

7,2 (AB₈, 4H x 4, arom. Protonen)

6,10 (bs, 1H x 4, Vinyl-Proton)

5,55 (m, 1H x 4, Vinyl-Proton)

4,20 (m, 4H x 4, -CH₂-CH(Cl)-CH₂)

3,65 (m, 1H x 4, -CH₂CH(Cl)CH₂-)

1,90 (d, 3H x 4, Vinyl-CH₃)

Verwendung der Verbindungen der Erfindung

Geschmolzener Quarz wird in einer Kugelmühle fein auf eine Teilchengröße von höchstens 0,075 mm pulverisiert. Sodann wird eine Lösung von Natriumhydroxid mit einem pH-Wert von 9,0 bis 9,8 mit 0,5 Gewichtsprozent γ -Methacryloxypropyltrimethoxysilan und dem Quarzpulver versetzt und unter Rühren gut durchgemischt. Es wird eine breiige Paste erhalten, die bei 130°C getrocknet wird. Dabei wird ein mit dem Silan verbundenes Quarzpulver erhalten.

70 Gewichtsprozent des Pyrophosphats gemäß Beispiel 1 werden mit 30 Gewichtsprozent Äthylenglykoldimethacrylat als Harzbindemittel vermischt. Sodann werden 20 Gewichtsprozent des Bindemittels und 80 Gewichtsprozent des mit dem Silan verbundenen Quarzpulvers gut zu einer Paste durchgemischt.

Die erhaltene Paste wird in zwei Teile geteilt, von denen der eine mit 0,6 Gewichtsprozent N,N'-Dimethyl-p-toluidin zu einer gleichmäßigen Dispersion vermischt und der andere mit 0,8 Gewichtsprozent Benzoylperoxid versetzt wird. Danach werden gleiche Mengen der beiden Dispersionen vermischt. Die Handhabungs- und physikalischen Eigenschaften des erhaltenen Verbundharzes sind in der nachstehenden Tabelle I zusammengefaßt.

PS 30 48 410

Tabelle I

Prüfung*(I)	Ergebnis	S.D.*(IV)
Gelzeit, min.	2,5	0,35
Härtungsdauer, min.	4,5	0,45
Diametrale Zugfestigkeit, MPa	50,1	2,9
Druckfestigkeit, MPa	314,3	18,6
Transverse Festigkeit, MPa*(II)	106,4	5,0
Elastizitätsmodul, MPa $\times 10^2$ *(III)	214,3	5,1
Thermische Ausdehnung, cm/cm, °C $\times 10^{-6}$	36,2	0,1
Rockwell-Härte, H _A H	114	0,5
Knoop-Härte, 50 g, 5 sec.	86	3
Wasseraufnahme, mg/cm ²	0,41	0,05

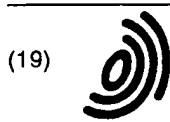
*(I) Gemäß American Dental Association Specification No. 27

*(II) Gemäß International Organization for Standardization ISO-4049

*(III) Berechnet nach Japanese Industrial Standard JIS K-5705

*(IV) Geschätzte Standardabweichung für 5 Prüfstücke.

APPENDIX F



(19)

Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 799 016 B1

(12)

EUROPEAN PATENT SPECIFICATION

(45) Date of publication and mention
of the grant of the patent:
04.12.2002 Bulletin 2002/49

(51) Int Cl.7: **A61K 6/083**

(86) International application number:
PCT/US95/16527

(21) Application number: **95943141.2**

(87) International publication number:
WO 96/019179 (27.06.1996 Gazette 1996/29)

(22) Date of filing: **18.12.1995**

(54) POLYMERIZABLE COMPOUNDS AND COMPOSITIONS

POLYMERISIERBARE VERBINDUNGEN UND ZUSAMMENSETZUNGEN

COMPOSES ET COMPOSITIONS DE POLYMERISATION

(84) Designated Contracting States:
CH DE FR GB LI

• **WALZ, Uwe**
D-78465 Konstanz (DE)

(30) Priority: **19.12.1994 US 359217**

(74) Representative:
Wächtershäuser, Günter, Prof. Dr.
Patentanwalt,
Tal 29
80331 München (DE)

(43) Date of publication of application:
08.10.1997 Bulletin 1997/41

(73) Proprietor: **DENTSPLY INTERNATIONAL, INC.**
York Pennsylvania 17405 (US)

(56) References cited:
EP-A- 0 212 193 **EP-A- 0 219 058**
EP-A- 0 356 868 **DD-A- 208 365**
DE-A- 4 109 048 **DE-A- 4 217 761**

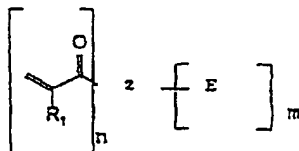
(72) Inventors:
• **KLEE, Joachim, E.**
D-79315 Radolfzell (DE)

Note: Within nine months from the publication of the mention of the grant of the European patent, any person may give notice to the European Patent Office of opposition to the European patent granted. Notice of opposition shall be filed in a written reasoned statement. It shall not be deemed to have been filed until the opposition fee has been paid. (Art. 99(1) European Patent Convention).

Description

[0001] The invention relates to polymerizable macromonomers and dental and medical compositions containing polymerizable macromonomers. The invention provides macromonomers for dental compositions and a process for preparing them. Dental/medical compositions which include macromonomers of the invention have a high adhesion to hard dental tissue and low volumetric shrinkage.

[0002] It is an object of the invention to provide an esterified macromonomer within the scope of the general formula:



wherein Z is an organic moiety; R₁ is hydrogen or a substituted or unsubstituted alkyl having from 1 to 12 carbon atoms, oxyalkyl having from 1 to 12 carbon atoms, alkenyl having from 2 to 12 carbon atoms; cycloalkyl having from 5 to 12 carbon atoms, aryl having from 6 to 12 carbon atoms or aralkyl having from 7 to 12 carbon atoms, each E independently is a hydroxyl group or an organic ester moiety or an inorganic ester moiety and at least one E is an organic or inorganic ester moiety, n and m each independently is an integer from 2 to 12.

[0003] It is the object of the invention that the above esterified macromonomer is obtainable by esterification of at least a portion of the -OH groups of an -OH group containing macromonomer having at least one terminal double bond with at least one derivative of an inorganic or organic acid which introduces pendant groups exhibiting at least one acid moiety selected from the group of consisting of -COOH, -PO₃H₂, -SO₃H, -BO₂H and salts thereof. The number of the acid moieties is chosen such that a polymer obtained by polymerizing said monomers has an adhesive strength to dentine of at least 2 MPa.

[0004] Prior Art dental/medical compositions such as cements are either water-based ionic cements or resin based materials. The water-based cements have the advantage of a modest adhesion to hard tooth tissues and of a high fluoride ion release from inorganic filler material. They have the disadvantage of high water solubility, low abrasion resistance and an excessive opacity. The resin-based materials have the advantage of excellent mechanical properties, a suitable opacity and low water solubility. They have the disadvantage of a lack of adhesion, a very poor release of fluoride ions from an inorganic filler and a high volumetric shrinkage.

[0005] Engelbrecht et al in U.S. Patent 4,806,381 discloses Polymerizable Compounds Containing Acid and Acid Derivatives, Mixtures Containing the Same, and Use Thereof. Blackwell et al in U.S. Patent 4,816,495 discloses Biologically Compatible Adhesive Visible Light Curable Compositions.

[0006] DE-A-41 09 048 discloses polymerizable addition products of epoxide oligomers and (meth)acrylic acid.

[0007] EP-A-0 219 058 discloses polymerizable cement compositions comprising polymerizable unsaturated monomers and/or oligomers, fillers and curing agents.

[0008] EP-A-0 356 868 discloses a method of treating a tooth comprising coating the tooth with a resin base composition which includes an adhesive.

[0009] The disadvantages of prior art dental compounds and compositions are overcome by the novel and nonobvious compounds and compositions of the invention.

BRIEF DESCRIPTION OF THE INVENTION

[0010] An esterified macromonomer obtainable by esterification of at least a portion of -OH groups of an OH- group containing macromonomer having at least one terminal double bond with at least one derivative of an inorganic or organic acid whereby pendant groups are introduced exhibiting at least one acid moiety selected from the group consisting of -COOH, -PO₃H₂, -SO₃H, -BO₂H or salts thereof, whereby the esterified macromonomer is within the scope of the general formula:

Application Example 13 (Dental sealant)

5 [0118] 20.00 g macromonomer **M-1A** of example 14, 19.63 g triethylenglycol dimethacrylate, 0.18 g N,N-bis(β -hydroxyethyl)-p-toluidine, 0.12 g camphoro quinone, 0.07 g 2,6-di-tert.-butyl-p-cresol and 60.00 g Strontium-alumo-silicate glass are mixed homogeneously. Results are given in table 1.

Comparative Example 2

10 [0119] 20.00 g of 2,2-Bis-[p-(2-hydroxy-3-methacryloyloxypropoxy)-phenyl]-propan (Bis-GMA) which is modified with succinic anhydride at the hydroxyl groups, 19.63 g triethylenglycol dimethacrylate, 0.18 g N,N-bis(β -hydroxyethyl)-p-toluidine, 0.12 g camphorquinone, 0.07 g 2,6-di-tert.-butyl-p-cresol and 60.00 g Strontium-alumo-silicate glass are mixed homogeneously. Results are given in table 1.

Table 1

15		Macromonomer M-1A according example 12	Macromonomer M-1A according example 13	Bis-GMA according comparative example 2
	Adhesion to dentin MPa	2.35	2.42	1.04
	Standard deviation MPa	± 0.79	± 1.06	± 0.34
20	Molecular weight of modified Macromonomer	1399.4	1379.3	712.3
	Molecular weight per ester unit	349.9	344.8	356.2

Application Example 14 (Dental sealant)

25 [0120] 10.00 g of **AP-1** containing 3.00 g triethylenglycol dimethacrylate, 2.50 g macromonomer **M-1A** of example 1 containing 0.75 g triethylenglycol dimethacrylate, 1.25 g triethylenglycol dimethacrylate, 0.0875 g N,N-bis(β -hydroxyethyl)-p-toluidine, 0.0875 g camphor quinone, 11.49 g Strontium-alumo-silicate glass, 0.30 g Aerosil and 0.0088 g 2,6-di-tert.-butyl-p-cresol are mixed homogeneously. The viscosity measured with a Bohlin rheometer is $\eta_{dyn} = 1.086 \pm 0.005$ Pas (23°C).

Application Example 15 (Dental/medical composite)

35 [0121] 2.000g macromonomer **M-6** of example 8 containing 0.400 g triethylenglycol dimethacrylate, 5.273 g Strontium-alumo-silicate glass, 0.010 g camphorquinone and 0.012 g N,N-bis(β -hydroxyethyl)-p-toluidine are homogeneously mixed and polymerized photochemically. The composite shows the following mechanical properties:

40	flexural strength	76.6 \pm 4.5 MPa
	flexural modulus	5074.0 \pm 321 MPa
	compressive strength	215.0 \pm 6.0 MPa
	Elastic modulus	3180.0 \pm 88 MPa

Claims

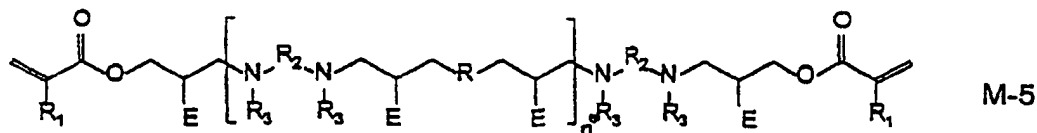
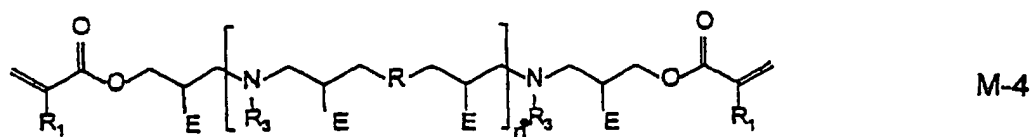
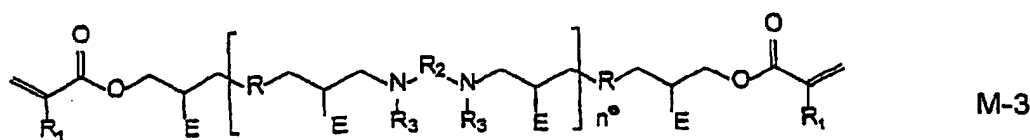
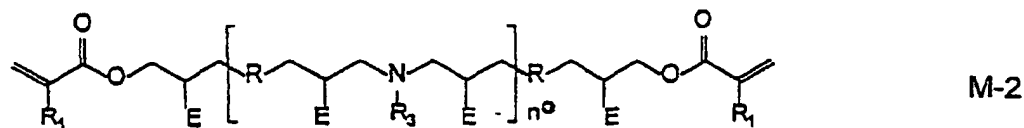
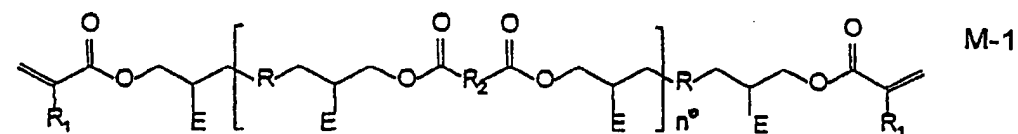
- 45 1. An esterified macromonomer obtainable by esterification of at least a portion of -OH groups of an OH- group containing macromonomer having at least one terminal double bond with at least one derivative of an inorganic or organic acid whereby pendant groups are introduced exhibiting at least one acid moiety selected from the group consisting of -COOH, -PO₃H₂, -SO₃H, -BO₂H or salts thereof, whereby the esterified macromonomer is within the scope of the general formula:
- 50
- 55

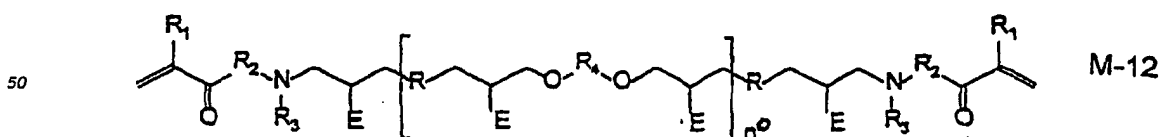
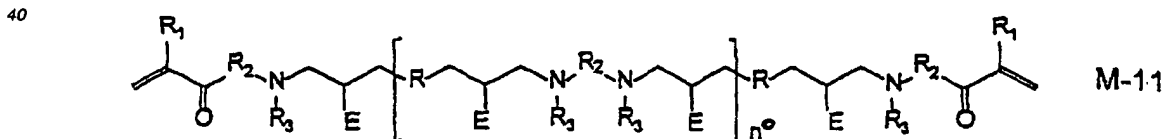
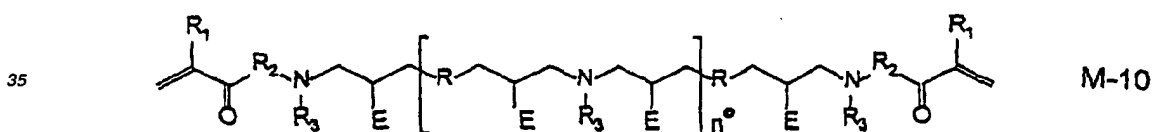
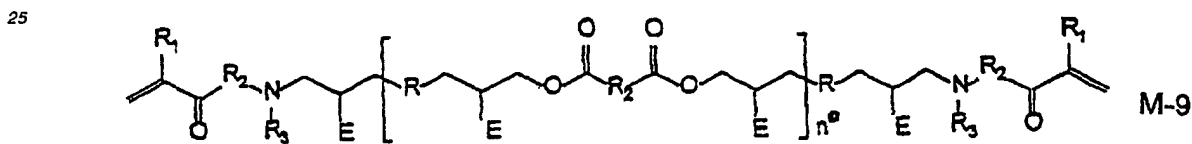
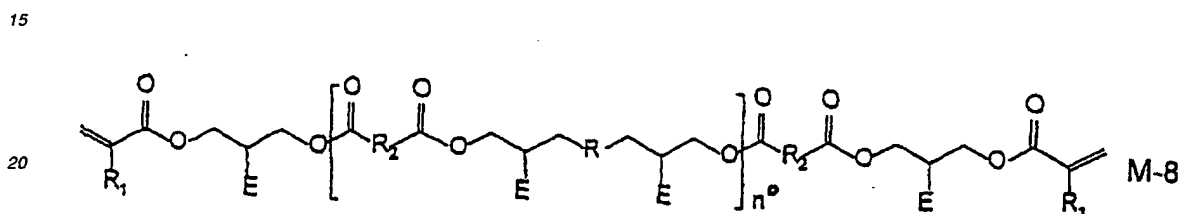
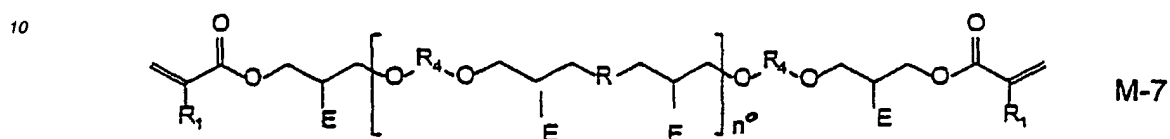
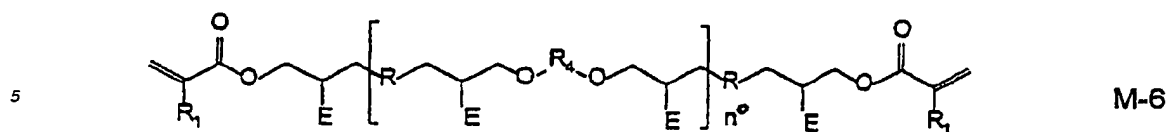


wherein Z is an organic moiety,

R₁ is hydrogen or a substituted or unsubstituted alkyl having from 1 to 12 carbon atoms, oxyalkyl having from 1 to 12 carbon atoms, alkenyl having from 2 to 12 carbon atoms, cycloalkyl having from 5 to 12 carbon atoms, aryl having from 6 to 12 carbon atoms or aralkyl having from 7 to 12 carbon atoms, each E independently is a hydroxyl group or an organic or inorganic ester moiety and at least one E is an organic or inorganic ester moiety, n and m each independently is an integer from 2 to 12.

2. The esterified macromonomer of claim 1 wherein said esterified macromonomer is within the scope at least one of formulas **M-1** to **M-12**:





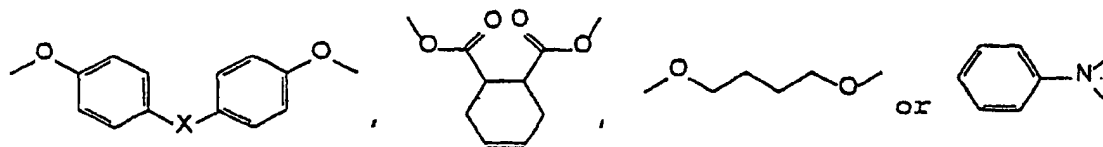
55

wherein E and R₁ are as defined in claim 1,

R is a diether containing moiety, or diester containing moiety or tertiary amine containing moiety,
 R₂ is a difunctional substituted or unsubstituted alkyl group having from 1 to 12 carbon atoms, alkenyl group having from 2 to 12 carbon atoms, cycloalkyl having from 5 to 12 carbon atoms, aryl having from 6 to 12

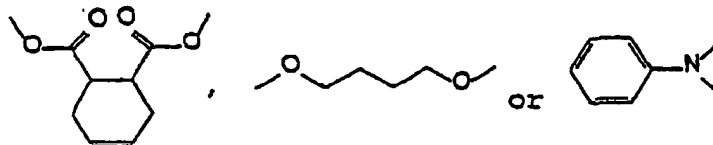
- carbon atoms or aralkyl having from 7 to 12 carbon atoms,
 R_3 is hydrogen or a substituted or unsubstituted alkyl group having from 1 to 12 carbon atoms, alkenyl group having from 2 to 12 carbon atoms, cycloalkyl having from 5 to 12 carbon atoms, aryl having from 6 to 12 carbon atoms or aralkyl having from 7 to 12 carbon atoms,
 R_4 is a substituted or unsubstituted aryl having from 6 to 12 carbon, and
 n° is an integer of at least 1.

3. The esterified macromonomer of claim 2 wherein R is within the scope of the general formula:

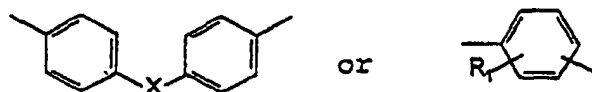


wherein X is $>C(CH_3)_2$, $-CH_2-$, $-O-$, $-S-$, $-CO-$, or $-SO_2-$.

4. The esterified macromonomer of claim 2 wherein R is



5. The esterified macromonomer of claim 2 wherein R_4 is within the scope of at least one of the general formulas:



wherein X is $>C(CH_3)_2$, $-CH_2-$, $-O-$, $-S-$, $-CO-$, or $-SO_2-$.

6. The esterified macromonomer of claim 2 wherein at least one E comprises a carboxyl group.
7. The esterified macromonomer of claim 1 wherein E is derived from succinic acid anhydride, maleic acid anhydride, dichloro maleic acid anhydride, dimethyl maleic acid anhydride, malonic acid anhydride, aconitic acid anhydride, adipic acid anhydride, 3,3-tetramethylene glutaric acid anhydride, cyclohexen-1,2 acid anhydride, nadinic acid anhydride, phthalic acid anhydride, trimellitic acid anhydride, 2-sulfo-benzoic acid anhydride, 2-sulfo succinic acid anhydride, phthalic acid anhydride p-(O-phosphate), phthaloylchloride, succinic acid dimethyl ester, phosphorous penta chloride, phosphorous trichloride, phosphorous oxychloride, sulfuryl chloride, thionyl chloride, phosphor thionyl chloride, boric acid anhydride and boron trichloride.
8. The esterified macromonomer of claim 1 wherein at least one E is a salt selected from the group consisting of ammonium, sulfonium, sodium, potassium, strontium, calcium and magnesium salts.
9. The esterified macromonomer of anyone of claims 1 to 8, wherein said esterification is carried out in a solvent selected from the group consisting of THF, triethylenglycol bismethacrylate, diethylenglycol bismethacrylate, dioxolan bismethacrylate, vinyl-, vinylen- or vinyliden-, acrylate- or methacrylate substituted spiro-orthoester, spiroorthocarbonate or bicycloorthoester and 2,2-Bis[p-(acryloxyethoxy)phenyl]propane.
10. The esterified macromonomer of anyone of claims 1 to 8, wherein said esterification is carried out in the presence

of a tertiary amine.

11. An esterified macromonomer according to claim 1, wherein the number of said acid moieties is chosen such that a polymer obtained by polymerizing said monomer has an adhesive strength to dentine of at least 2 MPa.
12. A dental/medical composition comprising the macromonomer of claim 2, a filler, a polymerizable monomer having at least one phosphorous ester group, a polymerization initiator and a stabilizer.
13. The composition according to claim 12 further comprising a polymerizable monomer selected from the group consisting of mono- and polyfunctional (meth)acrylate, a urethane di- and poly(meth)acrylate, a vinyl-, vinylen- or vinyliden-, acrylate- or methacrylate substituted spiro-orthoester, a spiroorthocarbonate or a bicycloorthoester, and said monomer comprises from about 5 to about 80 percent by weight.
14. The composition according to claim 12 wherein said polymerization initiator is a thermal initiator, a redox-initiator or a photoinitiator.
15. The composition according to claim 12 wherein said filler comprises an inorganic filler and/or an organic filler.
16. The composition according to claim 15 wherein said filler is a fluoride releasing inorganic filler.
17. The composition formed by polymerizing the composition of claim 12 to form a polymeric product having an adhesion to dentine of at least 2 MPa, a fluoride release of at least 1 $\mu\text{g F}^-$ per week and per cm^2 of the exposed surface of the composition, an opacity of at least $C_{0,7} = 40\%$ and a compressive strength of at least 200 MPa.
18. The composition of claim 12 comprising from about 5 to about 20 percent by weight of said esterified macromonomer, from about 10 to about 25 percent by weight of a di- or poly(meth)acrylate monomer having at least one phosphorous acid ester group, from about 20 to about 35 percent by weight of a polymerizable monomer, from about 50 to about 65 percent by weight of a filler and polymerization initiator and stabilizers.
19. The composition of claim 12 comprising from about 3 to about 15 percent by weight of said esterified macromonomer, from about 5 to about 25 percent by weight of di- or poly(meth)acrylate monomer having at least one phosphorous acid ester group, from about 7 to about 40 percent by weight of a polymerizable monomer, from about 50 to about 85 percent by weight of a filler and polymerization initiator and stabilizers.
20. The composition of claim 12 comprising from about 5 to about 25 percent by weight of said esterified macromonomer, from about 10 to about 30 percent by weight of di- or poly(meth)acrylate monomer having at least one phosphorous acid ester group, from about 20 to about 40 percent by weight of a polymerizable monomer, from about 10 to about 50 percent by weight of a filler and polymerization initiator and stabilizers.
21. The composition of claim 12 comprising from about 5 to about 25 percent by weight of said esterified macromonomer, from about 5 to about 30 percent by weight of di- or poly(meth)acrylate monomer having at least one phosphorous acid ester group, from about 40 percent by weight of a polymerizable monomer, from about 30 to about 90 percent by weight of a diluent and initiator and stabilizers.
22. The composition of claim 12 comprising about 1 to about 25 percent by weight of said esterified macromonomer, di- or poly(meth)acrylate monomer having at least one phosphorous acid ester group and a polymerizable monomer and polymerization initiator from about 75 to about 99 percent by weight of an organic solvent and polymerization co-initiator.

Revendications

1. Macromonomère estérifié pouvant être obtenu par estérification d'au moins une partie des groupes -OH d'un macromonomère contenant des groupes OH ayant au moins une double liaison terminale avec au moins un dérivé d'un acide inorganique ou organique, ce qui provoque l'introduction de groupes appendus présentant au moins un groupement acide choisi dans le groupe consistant en -COOH, -PO₃H₂, -SO₃H, -BO₂H ou leurs sels, ledit macromonomère estérifié répondant à la formule générale :